République Algérienne Démocratique Populaire

MEMOIRE

PRESENTE A

L'UNIVERSITE D'ORAN ES –SENIA

Faculté des sciences

Par **Nasreddine TAMACHA**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

MAGISTER

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE TITANE OBTENUS PAR P.V.D. DIAGNOSTIC DU PLASMA

Soutenu le 20 MARS 2008…….……

Devant la commission d'examen formée du :

Président	Mr N. HAKIKI	Professeur	Université d'ORAN
Rapporteur	Mr A. KHELIL	Professeur	Université d'ORAN
Examinateurs	Mr J.E. SIB	Professeur	Université d'ORAN
	Mr N. MOULAYAT	Professeur	Université d'ORAN
	Mr N. HAMDADOU	M de conférence	ENSET ORAN

- 2006 / 2007 -

Sommaire

Introduction *1*

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt *3*

I. Généralités sur les couches minces *4*

I.1. Formation d'une couche mince *4*

I.2. Classification des techniques de dépôt *6*

I.3. Choix d'une technique de dépôt de couches minces *6*

II. Techniques de dépôts de couches minces *7*

II.1. Evaporation sous vide *7*

II.1.1. Evaporation par bombardement électronique *8*

II.1.2. Evaporation par effet Joule (ou par résistance) *8*

II.1.3. Evaporation par induction *9*

II.2. Pulvérisation cathodique sous-vide *9*

II.2.1. Principe *9*

II.2.2. Procédé diode *11*

II.2.3. Procédé triode *13*

II.2.4. Pulvérisation magnétron *13*

II.3. Dépôts ioniques (Ion Plating) *17*

II.4. Techniques de dépôts assistées par faisceau d'ions *19*

Pulvérisation par faisceau d'ions *19*

Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D) *20*

II.5. Dépôts chimiques en phase vapeur (C.V.D.- P.A.C.V.D.) *22*

II.6. Avantages et inconvénients des procédés P.V.D. et C.V.D. *23*

III. Le plasma *24*

III.1. Définition *24*

Qu'est-ce qu'une espèce excitée ? *25*

Qu'est-ce qu'une espèce ionisée ? *25*

III.2. Le plasma froid, qu'est ce que c'est ? *25*

III.3. Comment générer un plasma *26*
III.4. Les fonctions d'un plasma *27*
III.5. Les champs d'application *28*
2. Les modifications superficielles *29*
2.1. Introduction *29*
2.2. Les revêtements durs en couches minces *30*
2.2.1. Les revêtements durs à deux composés « binaires » *30*
2.2.2. Les revêtements durs à plusieurs composés *32*
2.2.3. Les revêtements durs multicouches *34*
2.2.4. Les revêtements durs en super-réseaux *36*
Références bibliographiques *38*
Liste des figures *39*
Liste des tableaux *40*

Chapitre II : Expérimentation *43*
I. Technologie des dépôts *44*
I.1. Bâti de pulvérisation magnétron *44*
I.1.1. Le système de pompage *44*
I.1.2. L'enceinte de dépôts *44*
I.1.3. Armoire électrique de contrôle '8' *45*
I.1.4. Configuration initiale du bâti *46*
I.1.5. Configuration après modifications en « dual magnétron » *46*
I.1.6. Conséquences liées aux modifications *47*
I.1.6.a. La décharge plasma *47*
I.1.6.b. Puissance réfléchie et extinction de la décharge *48*
I.1.6.c. Vide résiduel *48*
I.1.6.d. Défocalisation du plasma et vitesse de dépôt *48*
I.2. Substrats et protocole de dépôts *49*
I.2.1. Substrats *49*
I.2.2. Nettoyage des substrats *50*

I.2.2.a. Nettoyage *ex situ* ***50***

I.2.2.b. Nettoyage in situ des substrats et de la cible ***51***

I.3. Dépôts ***52***

II. Techniques de caractérisations ***52***

II.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ***52***

Fonctionnement d'un MEB ***53***

II.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) ***54***

II.3. Diffraction de rayons X ***55***

Positions angulaires des raies de diffraction ***56***

Intensités des raies de diffraction ***56***

Configuration Bragg-Brentano ***57***

II.4. Profilométrie ***58***

II.4.1. Détermination de l'épaisseur ***58***

II.4.2. Détermination des contraintes ***59***

II.4.2.1. Contraintes résiduelles des films ***59***

II.4.2.2. Mesure des contraintes résiduelles ***60***

II.5. Interférométrie ***62***

II.6. Calotest ***64***

II.7. Test d'usinage du bois ***65***

II.7.1. Le déroulage ***65***

II.7.2. Usinage avec une microdérouleuse instrumentée ***67***

II.7.2.1. Géométrie des outils de coupe et matériaux usinés ***69***

II.7.2.2. Conditions de coupe ***71***

II.7.2.3. Évaluation de l'usure des outils ***71***

II.8. Sonde de Langmuir ***72***

II.8.1. La sonde ***74***

Le système de nettoyage ***75***

Principe de mesure ***75***

II.8.2. Théorie de Langmuir –conditions d'utilisation et expressions des courants ***77***

II.8.3. Détermination des paramètres du plasma ***79***

Références bibliographiques *83*

Liste des figures *85*

Listes des tableaux *86*

Chapitre III : Résultats et discussions *88*

I. Diagnostic du plasma *89*

I.1. Influence de la tension de polarisation appliquée à la cible *89*

I.2. Influence de la pression totale du mélange argon + azote *92*

I.3. Influence de la position de la sonde sur le porte-substrat *95*

II. Revêtements résistant à l'usure *100*

II.1. Etat de l'art *100*

II.2. Dépôt de TiN *101*

II.2.1. Analyses EDS *101*

II.2.2. Influence du pourcentage d'azote *104*

II.2.3. Influence de l'épaisseur des couches *109*

II.2.4. Influence du pourcentage d'azote à épaisseurs constantes *118*

II.2.5. Influence de la pression totale du mélange Ar+N *121*

II.2.6. Recuit thermique *123*

III. Application de revêtements classiques à l'usinage du bois *128*

III.1. Usure par abrasion au Calotest *128*

III.2. Microdéroulage d'outils revêtus de TiN *131*

Références bibliographiques *133*

Liste des figures *135*

Listes des tableaux *138*

Conclusion *139*

Introduction

Les méthodes les plus récentes pour augmenter la durée de vie des outils et pour améliorer la finition des pièces revêtues sont les dépôts de couches minces. Ces méthodes trouvent des applications toujours croissantes et des avantages significatifs apportés à leurs utilisateurs. Elles sont appliquées par deux types de techniques:

- La technique CVD (dépôt chimique en phase vapeur), où les composants de la couche (par exemple Ti et N_2) sont fournis sous forme gazeuse.

- La technique PVD (dépôt en phase physique) dont l'élément que l'on désire déposer est produit à partir de la cible, sous haut vide, soit par évaporation ou pulvérisation.

La première partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation du plasma. Cette caractérisation ou diagnostic consiste à obtenir des informations et des connaissances sur ce qui se passe au sein du plasma.
Il est en effet nécessaire de bien connaître les plasmas mis en œuvre dans tel ou tel procédé, et ceci pour plusieurs raisons : tout d'abord, la connaissance des mécanismes et des phénomènes se produisant au sein de la phase gazeuse est essentielle à une bonne compréhension du comportement du plasma, ce qui permet de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors de l'interaction du plasma avec la surface. Ensuite, l'étude du plasma rend possible l'optimisation du procédé considéré.

Pour réaliser le diagnostic du plasma il y a plusieurs méthodes d'analyse. Les plus couramment utilisées sont : la spectrométrie d'émission optique, la fluorescence induite par laser et les sondes électrostatiques. Dans ce travail, la caractérisation du plasma a été faite par une sonde électrostatique très connue comme moyen de diagnostic, c'est la sonde de LANGMUIR.

Dans la seconde partie de ce travail, des couches minces TiN ont été élaborées par pulvérisation magnétron (technique PVD) sur des substrats d'acier et de Silicium.

L'influence de différents paramètres tels que la puissance appliquée pour la décharge électrique, l'épaisseur de la couche, la composition du plasma (Ar/N_2) et le recuit thermique sous vide ont été corrélés avec la structure cristalline. Les différentes couches obtenues ont été étudiées par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS), calotest, Interférométrie et profilométrie.

La troisième partie de cette étude est consacrée à l'application de revêtements classiques à l'usinage du bois. Pour cela des couches minces de TiN ont été élaborées sur des outils de coupe (couteaux). Dans un premier temps des tests d'usure par abrasion au Calotest ont été effectués sur des films déjà déposés sur des substrats d'acier et de Silicium. Puis une microdérouleuse instrumentée a été utilisée afin d'évaluer l'amélioration du comportement des outils par la modification de leur surface en contact avec le bois. En fin, Une étude comparative est présentée entre le TiN et le CrN (Nitrure de Chrome).

Chapitre I

Couches minces et techniques de dépôt

I. Généralités sur les couches minces

Les couches minces sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'optique (couches anti-reflets, miroirs...), l'électronique (transistors, capteurs solaires…), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe..), la chimie (couches anti-corrosion..) et la décoration (bijouterie, lunetterie…).

I.1. Formation d'une couche mince

Il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince à partir d'une phase vapeur [1]:

- Etape n°1 : synthèse ou création de la (ou les) espèce(s) à déposer : afin de mettre un matériau en phase vapeur on peut utiliser des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation des espèces dans un plasma.
- Etape n°2 : transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.
- Etape n°3 : dépôt sur le substrat et croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de **nucléation** et de **croissance**. Lorsque des atomes frappent une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de **nucléation** stables. Pendant la condensation, les adatomes ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'adatome et la surface.

Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures.

Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de surface du substrat, de la contamination du substrat, des interactions chimiques atomes/surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés. Cette interface peut être :

- mécanique : accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse, l'état de surface du substrat influence la croissance de la couche. Une rugosité importante peut en effet améliorer l'adhérence de la couche.
- abrupte : passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance de l'ordre de la distance interatomique (2 à 5 Å),
- composée : couche de composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat,
- diffusée : changement graduel de composition, de contrainte intrinsèque et de paramètres de maille au travers de l'interface,
- de pseudo-diffusion : interface diffusée entre deux matériaux normalement insolubles qui le deviennent sous l'effet d'un bombardement ou d'une implantation ionique.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone interfaciale prend corps, la couche commence à épaissir, c'est la croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale.

Il est à noter qu'un procédé sera d'autant plus souple si l'on a la possibilité de contrôler individuellement ces trois étapes et leurs variations.

I.2. Classification des techniques de dépôt

Toutes les techniques de dépôt peuvent être décrites en fonction des trois étapes précédentes. On peut donc présenter les techniques de la manière suivante :

Dépôts sous vide :

PHYSIQUE (P.V.D.)		CHIMIQUE (C.V.D.)
Evaporation	Pulvérisation	Croissance thermique
Dépôts ioniques	Pulvérisation D.C., R.F.	Croissance thermique (Assistée par plasma P.A.C.V.D.)

I.3. Choix d'une technique de dépôt de couches minces

Le tableau 1, résume les caractéristiques principales que l'on doit prendre en compte lorsque l'on doit choisir une technique de dépôts.
Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau que l'on veut déposer. Le chauffage du substrat est également un critère important dans le choix de la technique de dépôt. Par ailleurs, connaissant l'état de surface du substrat à revêtir, on ne choisira pas une technique pouvant perturber l'interface de croissance si ce substrat est très rugueux. L'évaporation induisant des perturbations à l'interface de croissance est à proscrire lorsque des substrats rugueux sont à revêtir.

Le choix d'une technique de dépôt n'est donc pas aisé et doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte :

- de la vitesse de dépôt désirée,
- des limites imposées par le substrat (température..),
- de l'adhérence du dépôt sur le substrat,

- de la géométrie des substrats (de forme complexe ou non),
- de la pureté du matériau choisi,
- de la préservation de l'environnement,
- de la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Pulvérisation	C.V.D.
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à 75 µm/mn	Jusqu'à 25 µm/mn	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 Å/mn)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : -Des substrats de formes complexes -dans des trous borgnes de petit diamètre	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	oui	oui	oui	oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0,1 à 0,5 eV	Peut être élevée 1 à 1000 eV (et plus)	Peut être élevée 1 à 100 eV	Peut être élevée en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz inerte	non (sauf assistance par un canon à ions externe)	oui	oui	Possible en PACVD
Perturbations introduites à l'interface de croissance	non	oui	oui	Oui
Chauffage du substrat par moyens externes	oui	oui ou non	oui ou non	Oui en CVD Oui ou non en PACVD

Tableau 1: Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide

II. Techniques de dépôts de couches minces [2]

II.1. Evaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que

leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

II.1.1. Evaporation par bombardement électronique (Figure 1)

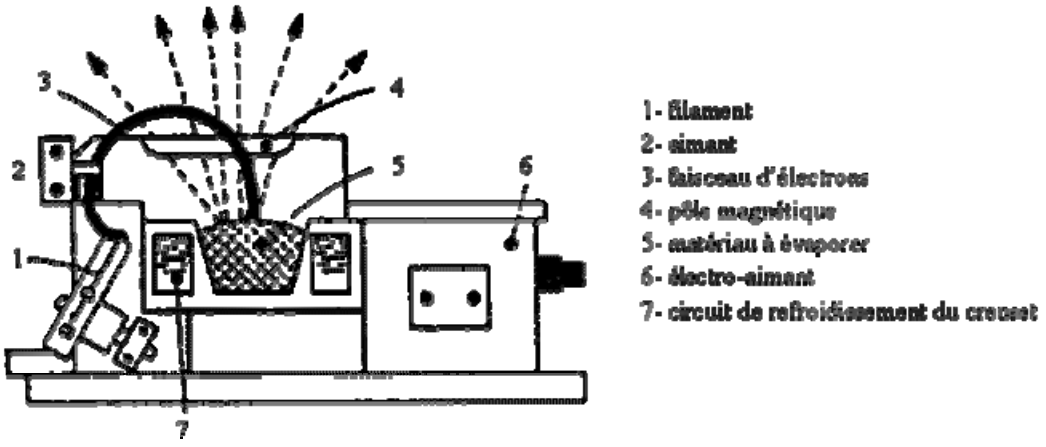


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [2]

Ici, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV.

Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament de tungstène chauffé à haute température (de 2500 à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm crée par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

II.1.2. Evaporation par effet Joule (ou par résistance)

L'élément chauffant peut être : un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué.

Une variante de ce procédé est l'évaporation ″ Flash″. Ici, l'élément chauffant est constitué d'une plaque (creuset ou nacelle) de tantale ou de tungstène chauffée à haute température par effet Joule. Le matériau est déposé sur la plaque chaude sous forme de grains fins de sorte que la totalité du matériau ainsi déposé sur la plaque s'évapore presque instantanément.

II.1.3. Evaporation par induction

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

II.2. Pulvérisation cathodique sous-vide

II.2.1. Principe

Cette méthode consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon (Figure 2.A) [3]. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé.

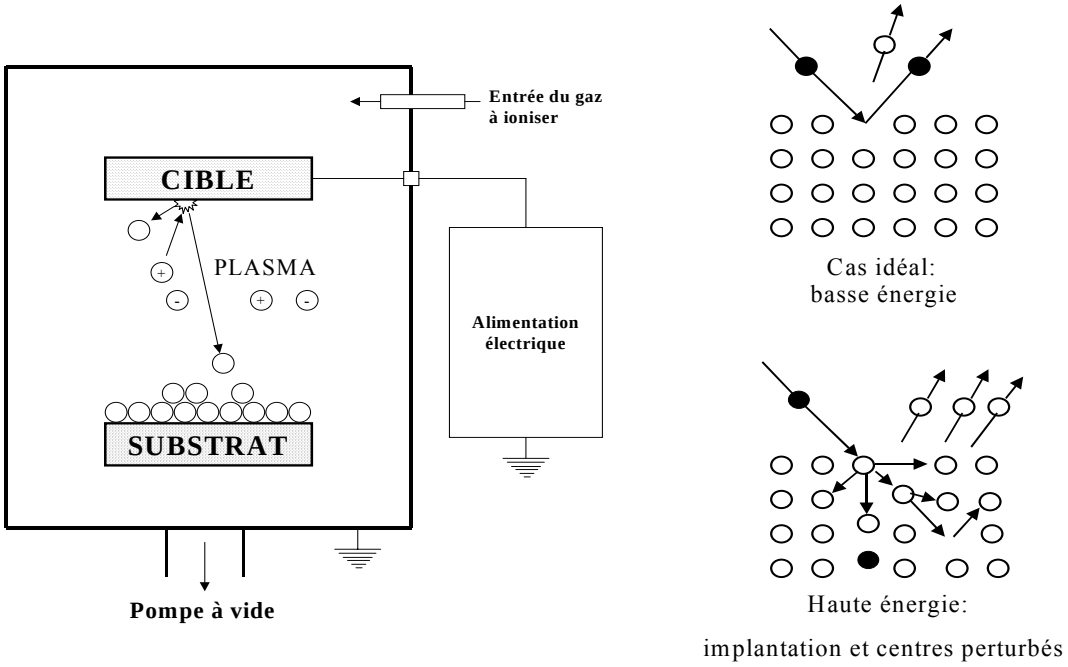
L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes (Figure 2.B).

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,

- la composition des gaz résiduels,
- la puissance appliquée sur la cible,
- la tension de polarisation du porte-substrats,
- la densité de courant,
- la géométrie de l'ensemble,
- la présence ou non de champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.



A **B**

Figure 2 : A/ Principe de la pulvérisation – B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie [2]

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface

au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Pour un métal avec une puissance d'environ 5 W/cm^2 et une pression dans l'enceinte autour de 1,3 Pa, on peut espérer obtenir une vitesse de dépôt de 2 nm/s. La température du substrat dépend essentiellement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Le substrat peut atteindre des températures de l'ordre de 300 à 500^o C. Toutefois, pour certains types de dépôts, on peut être amené à chauffer le substrat [3].

Parmi les applications types de la pulvérisation aux dépôts de couches minces, on peut citer :

- les métallisations pour la production de semi-conducteurs,
- les couches transparentes conductrices pour les écrans électroluminescents,
- les résistances à couches minces,
- les couches optiques à longue durée de vie telles que les miroirs pour gyroscopes à lasers,
- les couches dures pour les outils,
- les dépôts en continu sur des rouleaux de films plastiques pour des applications architecturales (contrôles thermiques, maisons solaires, …).

II.2.2. Procédé diode (Figure 3)

Le plasma est créé par décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1{,}3.10^2$ à 0,13 Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une

anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse. La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 kV.

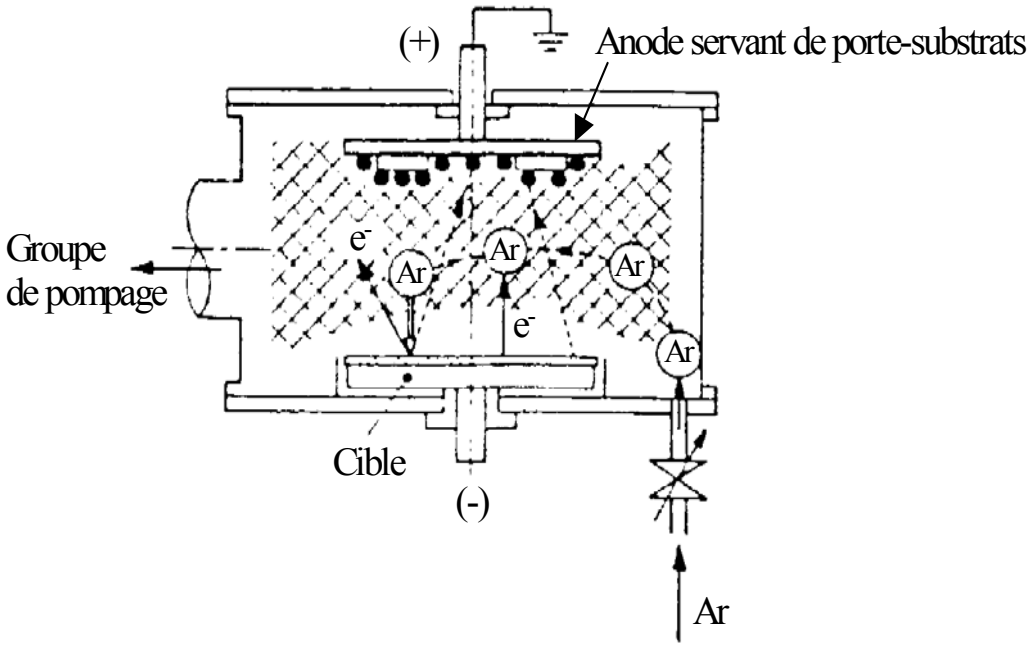


Figure 3 : Enceinte de pulvérisation [3]

- Le procédé diode D.C. : la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs.

- Le procédé diode R.F. : la tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

Le procédé diode D.C. fonctionne entre 66,7 et 1,3 Pa. Le procédé diode R.F. fonctionne entre 66,7 et 0,13 Pa. La fréquence utilisée est 13,56 MHz ou 27,12 MHz.

II.2.3. Procédé triode :

Alors que dans le procédé diode le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrats, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible.

Le système triode comporte deux parties :

- un générateur de plasma,
- une cible avec le porte-substrats placé devant.

Le générateur de plasma comprend :

- un filament chaud en tungstène qui émet des électrons,
- une anode polarisée (~100 V) qui attire et capte les électrons,
- une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spiraler les trajectoires des électrons, retardant ainsi leur capture par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent qui se maintient jusqu'à une pression de $1{,}3.10^{-2}$ Pa.

La cible est placée dans le faisceau de plasma et polarisée à une tension négative allant de -100 à -1000 V. Le substrat peut être placé à l'extérieur du faisceau de plasma ou dans le plasma selon les besoins de l'utilisateur.

II.2.4. Pulvérisation magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense,

perpendiculaire au champ électrique crée par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [2].

L'effet magnétron consiste en une décharge diode D.C. ou R.F. entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode (Figure 4).

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B, perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci (Figure 4), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire.
Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

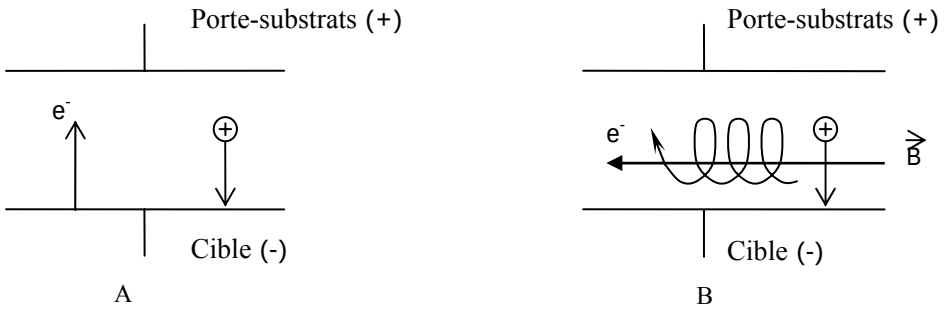


Figure 4 : Trajectoire des électrons: (A) en absence ou (B) présence du champ magnétique

Il en résulte :

- l'augmentation de la vitesse de dépôt,
- l'abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée. Les pressions de travail se situent entre $6{,}67.10^{-1}$ et $6{,}67.10^{-2}$ Pa.

Les deux types de cathodes magnétrons conventionnels couramment utilisés sont : les magnétrons plans (circulaires (Figure 5) et rectangulaires) et les magnétrons cylindriques (cathodes barreaux et magnétrons cylindriques creux).

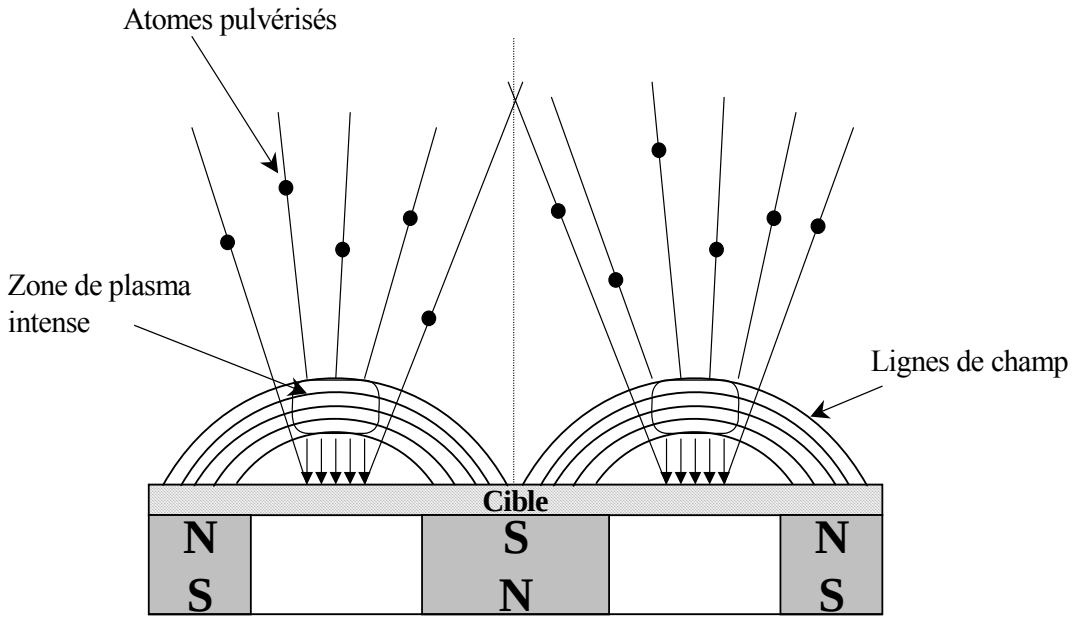


Figure 5. Magnétron plan circulaire conventionnel

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes installées en vis-à-vis (Figure 6). Ainsi, un système magnétron constitué de deux cathodes (par exemple une cible de titane et une cible de chrome) permet de réaliser aisément des multicouches de composés biphasés (TiN/CrN par exemple) et est appelé « dual magnétron » (Figure 6 b, e). Actuellement, ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent également la synthèse de « superlattices » nécessitant d'une part la présence de plusieurs cathodes mais aussi une période de couches très faible (de l'ordre de 2 à 3

nm). L'emploi de composés triphasés (comme TiAlN) que l'on retrouve dans les multicouches est également facilité grâce à ces techniques.

Les nouvelles tendances en procédés magnétron consiste en l'emploi de magnétron déséquilibrés (Figure 6 a) [4] et à cathode rotative [5]. Une cathode magnétron est dite déséquilibrée lorsqu'une partie des lignes de champ issues d'un pôle ne converge pas directement vers l'autre pôle.

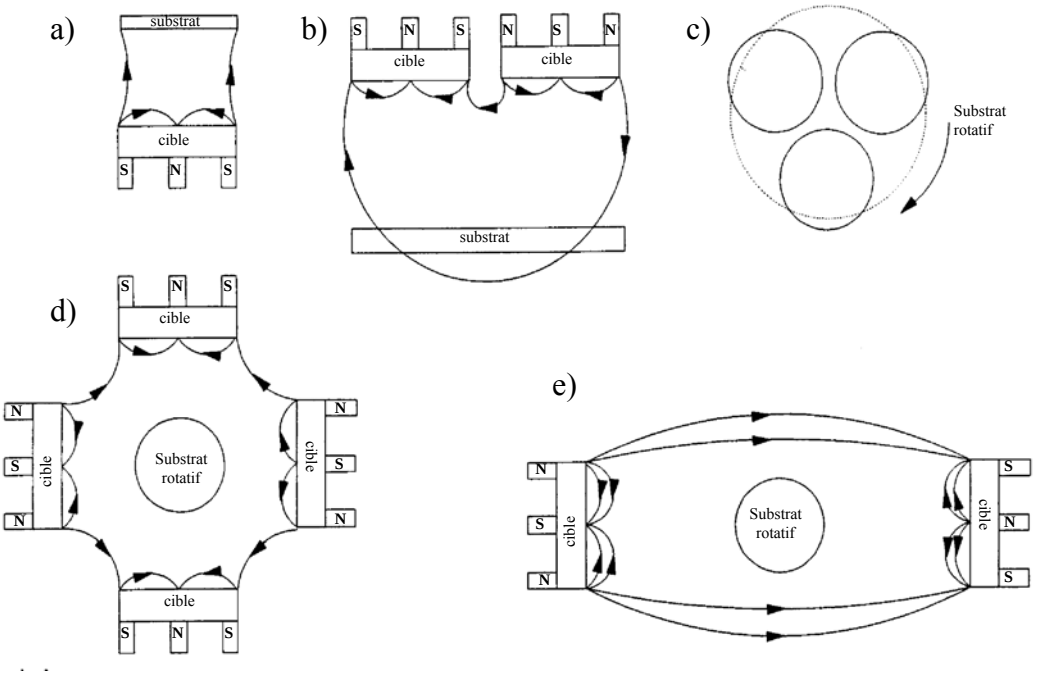


Figure 6 : Exemples d'arrangements de cathodes magnétron : a) Magnétron déséquilibré, b) dual magnétron pour copulvérisation, c) tri-cathodes pour multicouches ou alliages, d) arrangement à 4 cathodes pour multicouches, alliages, couches réactives, e) dual magnétron face-à-face pour multicouches, alliages et dépôt sur des substrats de géométrie complexe [6].

Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes de champ vers le porte-substrats d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons arrivant sur ces lignes de champ. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions. Les

magnétrons à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie, et donc d'utilisation, supérieure à celle des cathodes planes.
Des recherches ont également été faites afin d'améliorer ces cathodes planes et d'augmenter leur durée de vie [7]. Le procédé Cyclomag a été développé afin de permettre le mouvement des aimants d'une cathode plane magnétron équilibré ou déséquilibré. Ainsi, grâce à ce procédé, la durée de vie d'une cathode plane est doublée voire même triplée.

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que la pulvérisation triode. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- le matériau pulvérisé (selon le rendement de pulvérisation),
- le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- la distance cible-substrat,
- la pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au phénomène du libre parcours moyen),
- la densité de puissance électrique appliquée à la cible.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz.

II.3. Dépôts ioniques (Ion Plating)

Le procédé de dépôts ioniques est une sorte de technique hybride entre l'évaporation et la pulvérisation. Il consiste à évaporer le matériau dans une enceinte dans laquelle on entretient une pression résiduelle de 13 à 1,3 Pa en introduisant de l'argon par exemple.

Pendant le dépôt, on provoque et on entretient une décharge électrique luminescente de manière à ioniser partiellement les vapeurs du matériau à déposer. Cette décharge est obtenue généralement en appliquant une tension négative de quelques kV au porte-substrats, ce qui a pour effet d'attirer les ions sur ce dernier.

La pression de gaz résiduel élevée diminuant considérablement le libre parcours moyen des atomes évaporés, ceux-ci s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment un nuage diffus autour du substrat qui uniformise le flux de particules et, par conséquent, améliore l'uniformité de l'épaisseur. Par ailleurs, le bombardement ionique du substrat améliore l'adhérence de la couche. Ce procédé n'a d'intérêt que si la vitesse d'évaporation est grande.

Cela oblige à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique mais, celles-ci ne peuvent fonctionner qu'en-dessous de $1{,}3.10^{-2}$ Pa.

Dans la pratique, l'enceinte comprend deux parties :

- la partie inférieure pompée à $1{,}3.10^{-2}$ Pa ou en-dessous, et qui est occupée par le canon à électrons,
- la partie supérieure où l'on entretient une pression de 13 à 1,3 Pa et qui est occupée par le substrat.

La paroi qui sépare ces deux parties comporte :

- l'orifice de passage du faisceau d'électrons,
- l'orifice d'échappement des vapeurs du creuset,
- un orifice de pompage généralement de faible diamètre pour ne pas perturber le fonctionnement du canon à électrons.

D'utilisation relativement compliquée, cette technique est surtout considérée comme un procédé de revêtement permettant de recouvrir des pièces de forme compliquée avec des couches épaisses.

De ce fait, il entre en concurrence avec les procédés chimiques et électrolytiques.

II.4. Techniques de dépôts assistées par faisceau d'ions

Les faisceaux d'ions, produits par des sources d'ions de types divers, sont utilisés dans le domaine des couches minces pour :

- synthétiser des matériaux en couches minces,
- modifier les propriétés des couches minces.

La plage d'énergie de ces ions sera à peu près toujours comprise entre 20 eV et 2 keV, énergie à laquelle l'implantation des ions incidents n'est encore qu'un effet mineur.

Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans le procédé diode, la cible créait elle-même son plasma et attirait les ions qu'elle avait engendrés.

Dans le système de pulvérisation triode, on séparait les fonctions de création et d'utilisation des ions. Mais les ions engendrés par le générateur de plasma étaient diffus, la cible devait être polarisée pour les attirer.

Ici, on va créer des ions dont on pourra fixer le flux et l'énergie puis les accélérer sous forme d'un faisceau que l'on enverra sur la cible à pulvériser.

Le canon à ions comporte :

- une chambre d'ionisation dans laquelle on introduit le gaz qui sera ionisé par un ensemble cathode chaude plus anode,
- une (ou plusieurs) électrode extractrice d'ions destinée à les attirer et les accélérer. Afin d'avoir une neutralisation du faisceau, on associe un compensateur. Ce système peut être soit un filament chauffant, soit une source d'électrons.

Ce canon est généralement indépendant de l'enceinte dans laquelle il envoie ses ions et où on place la cible. La conductance entre le canon à ions et l'enceinte est telle qu'elle permet d'avoir des pressions de travail de l'ordre de 10^{-3} Pa.

Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D)

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvais vieillissement, compacité médiocre ...) obtenus par simple évaporation.

L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu deux éléments principaux :

- une source d'ions,
- un évaporateur.

Les dépôts réalisés par IBAD s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa.

La technique de dépôt (Figure 7) consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur de l'enceinte. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma. L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et

qui s'adsorbent à la surface de la couche [8]. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions du plasma de bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis.

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux ; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat. Il n'y a pas de plasma en contact avec la couche en croissance, d'où une pollution minimale.

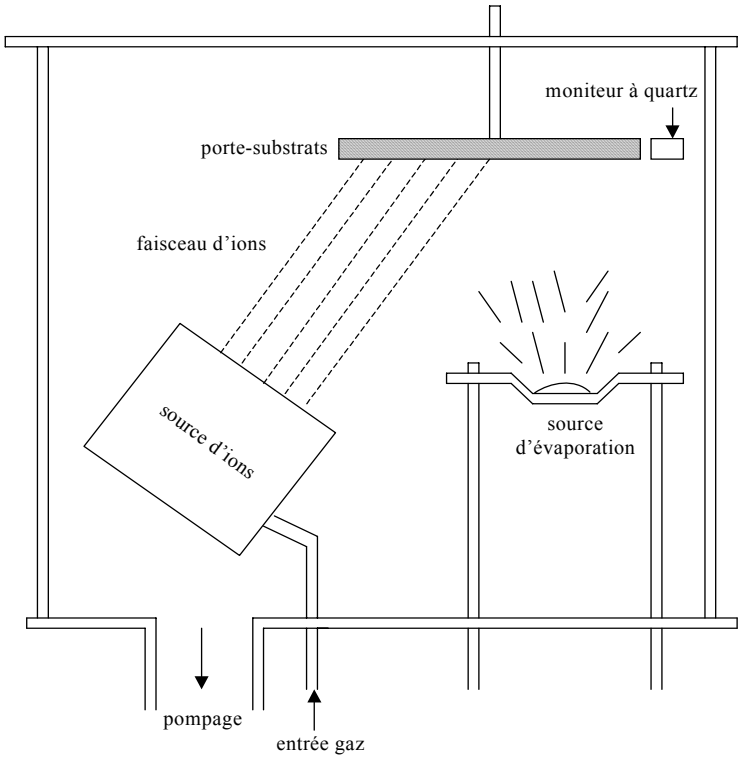


Figure 7 : Schéma de principe de l'IBAD [2]

Un bâti d'évaporation peut facilement être transformé en bâti d'évaporation assistée par insertion d'une source d'ions ; il sera toujours possible d'y réaliser des dépôts par évaporation classique [8].

Par ailleurs, les films déposés par évaporation adoptent une structure colonnaire, induisant des contraintes internes en tension [8]. Les propriétés optiques, mécaniques et électriques des films minces sont donc affectées par cette structure colonnaire des dépôts. Un des buts de l'assistance du dépôt par un bombardement ionique est d'éliminer cette structure colonnaire [9]. Le bombardement ionique influence de façon importante l'arrangement des atomes de la couche en formation.

De nombreuses caractéristiques du film dépendent de ce paramètre :

- l'adhérence au substrat,
- les contraintes internes,
- la composition (présence d'impuretés),
- les caractéristiques optiques,
- la résistivité électrique.

II.5. Dépôts chimiques en phase vapeur (C.V.D.- P.A.C.V.D.)

Le procédé connu sous le nom de C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) consiste à placer le matériau à recouvrir dans une enceinte dans laquelle on fait circuler le matériau à déposer sous forme gazeuse.

Le substrat à recouvrir est chauffé à une température telle que lorsque la molécule du composé gazeux le touche, elle se décompose en un matériau solide (celui que l'on cherche à déposer) et en un composé gazeux qui est pompé.

Ex : $Ni(CO)_{4\,(g)} \longrightarrow Ni + 4\,CO_{(g)}$ (100 à 300°C)

A l'origine, ce procédé s'utilisait à pression atmosphérique ou au-dessus. Mais progressivement, sous l'impulsion des microélectroniciens, ce procédé s'est étendu aux basses pressions (Low pressure C.V.D.) et même récemment, en présence d'une décharge qui a pour effet d'activer la réaction (P.A.C.V.D.).

II.6. Avantages et inconvénients des procédés P.V.D. et C.V.D.

Les avantages et inconvénients des différentes techniques de dépôt décrites précédemment sont résumés dans le tableau 2 suivant :

Procédé	***Avantages***	Inconvénients
Evaporation sous vide	-vitesse de dépôt élevée -matériel simple -prix de l'équipement faible -faible température du substrat (dépôt sur matières plastiques) -bien adapté pour applications électriques et optiques	-mal adapté pour dépôts réfractaires -difficultés pour déposer alliages -faible pouvoir de recouvrement aux basses pressions -adhérence faible des dépôts -dépôts parfois poreux et non uniformes en épaisseur
Pulvérisation cathodique : Système diode	-possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -maîtrise de la stœchiométrie des composés ou composition des alliages -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement	-faible vitesse de dépôt -coût matériel élevé -dépôts non uniformes en épaisseur
Système magnétron	-idem système diode -vitesse de dépôt élevée -faible température de dépôt (revêtement sur plastiques) -bien adapté pour applications optiques, mécaniques, électriques et décoration	-dépôts non uniformes en épaisseur -coût matériel élevé -cible pouvant être sensible à la fissuration -réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse
Dépôts ioniques	-vitesse de dépôt élevée -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement -faible température de dépôt -possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -bien adapté pour applications mécaniques, électriques	-coût matériel élevé -contrôle de la stœchiométrie du dépôt parfois délicat -dépôts non uniformes en épaisseur

C.V.D.	-très grande pureté des matériaux déposés -dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes -possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer -possibilités de contrôler facilement la stœchiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés -facilité de dopage du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés -possibilités de dépôt de couches épitaxiques -possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex). -possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles -possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) -possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt -bonne adhérence entre couche et support -vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D. -possibilité de travailler à pression atmosphérique	-connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexe -température élevée souvent nécessaire d'où : •possibilités de modification de la structure du support •possibilité de déformation des pièces •nécessité de trempe ultérieure •élimination de certains substrats -gaz utilisés en C.V.D. et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs -possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs -dans certains cas, temps de réaction long -l'uniformité des dépôts est parfois difficile à contrôler -précaution à prendre quand au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des procédés P.V.D. et C.V.D.

III. Le plasma

III.1. Définition

Un plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces, atomes ou molécules, sont excitées et/ou ionisées. Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [10, 11,12].

Qu'est-ce qu'une espèce excitée ?

Une espèce est excitée par apport d'énergie sous forme de haute température, de champ électrique ou de chocs. La couche périphérique de (ou des) l'atome(s) constituant l'espèce s'élargit par accélération puis changement de trajectoire des électrons. L'espèce excitée reste électriquement neutre. La restitution de l'énergie emmagasinée lors de l'excitation s'accompagne d'un phénomène lumineux.

Qu'est-ce qu'une espèce ionisée ?

Ioniser, c'est enlever ou ajouter un ou plusieurs électrons de la couche périphérique de (ou des) l'atome(s) constituant l'espèce par apport très important d'énergie comme pour l'excitation. L'espèce ionisée est chargée électriquement. Elle peut être attirée par une surface (électrodes) d'état électrique opposé conduisant à un déplacement directif avec acquisition d'énergie cinétique. L'excitation peut être suivie d'une ionisation.

Excitation + ionisation = réactivité élevée

III.2. Le plasma froid, qu'est ce que c'est ?

A la différence des plasmas thermiques utilisés en projection à chaud, les plasmas froids sont des milieux permettant des modifications de surface (dépôts, greffage, gravure...) à basse température, sans altération des substrats.

Un plasma froid est un gaz ionisé, en état de non équilibre thermodynamique, dont seuls les électrons sont portés à haute température les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) restant à température ambiante.

III.3. Comment générer un plasma

Dans une enceinte confinée, sous vide partiel ou à pression atmosphérique, dans laquelle on injecte un gaz plasmagène, on peut générer un plasma en transférant de l'énergie à ce gaz par l'action d'une décharge électrique.

Une décharge, c'est une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules.

L'énergie électrique apportée au système est en partie convertie par les particules chargées ainsi formées (électrons, ions), en énergie cinétique. Du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collision avec les particules lourdes du gaz, leur excitation ou dissociation et donc l'entretien de l'ionisation.

La décharge électrique s'obtient de diverses manières :

Soit par un système avec électrodes sous un champ électrique important. Il s'agit des décharges en courant continu (décharges luminescentes et décharges couronnes) (Figure 8).

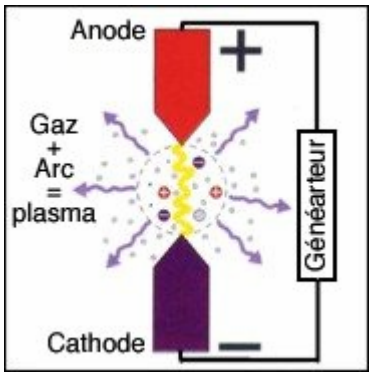


Figure 8 : Décharge électrique obtenue par un système avec électrodes

soit par un système sans électrodes sous un champ électromagnétique variable de type basses fréquences, radiofréquences (à couplage capacitif ou inductif) ou micro-ondes (Figure 9).

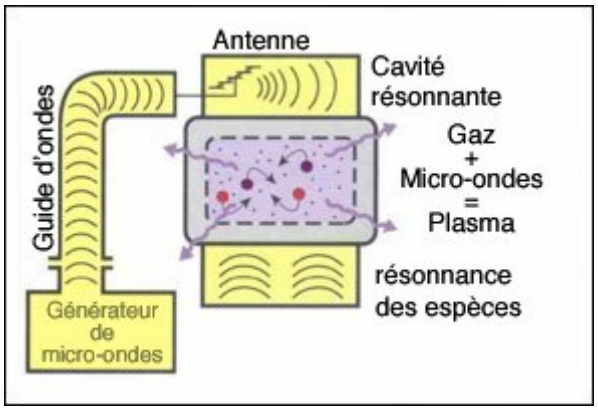


Figure 9 : Décharge électrique obtenue par un système avec sans électrodes

Si la décharge alimentée en continu ou en radiofréquences est accompagnée d'un champ magnétique, on a une décharge de type magnétron.

La présence d'un champ magnétique intense dans un champ électromagnétique micro-ondes conduit à un processus d'excitation du plasma à la résonance cyclotronique électronique (ECR).

III.4. Les fonctions d'un plasma

Les fonctions d'un plasma froid dépendent de l'énergie acquise par les espèces : de quelques dixièmes d'eV à 500 eV environ (Tableau 3).

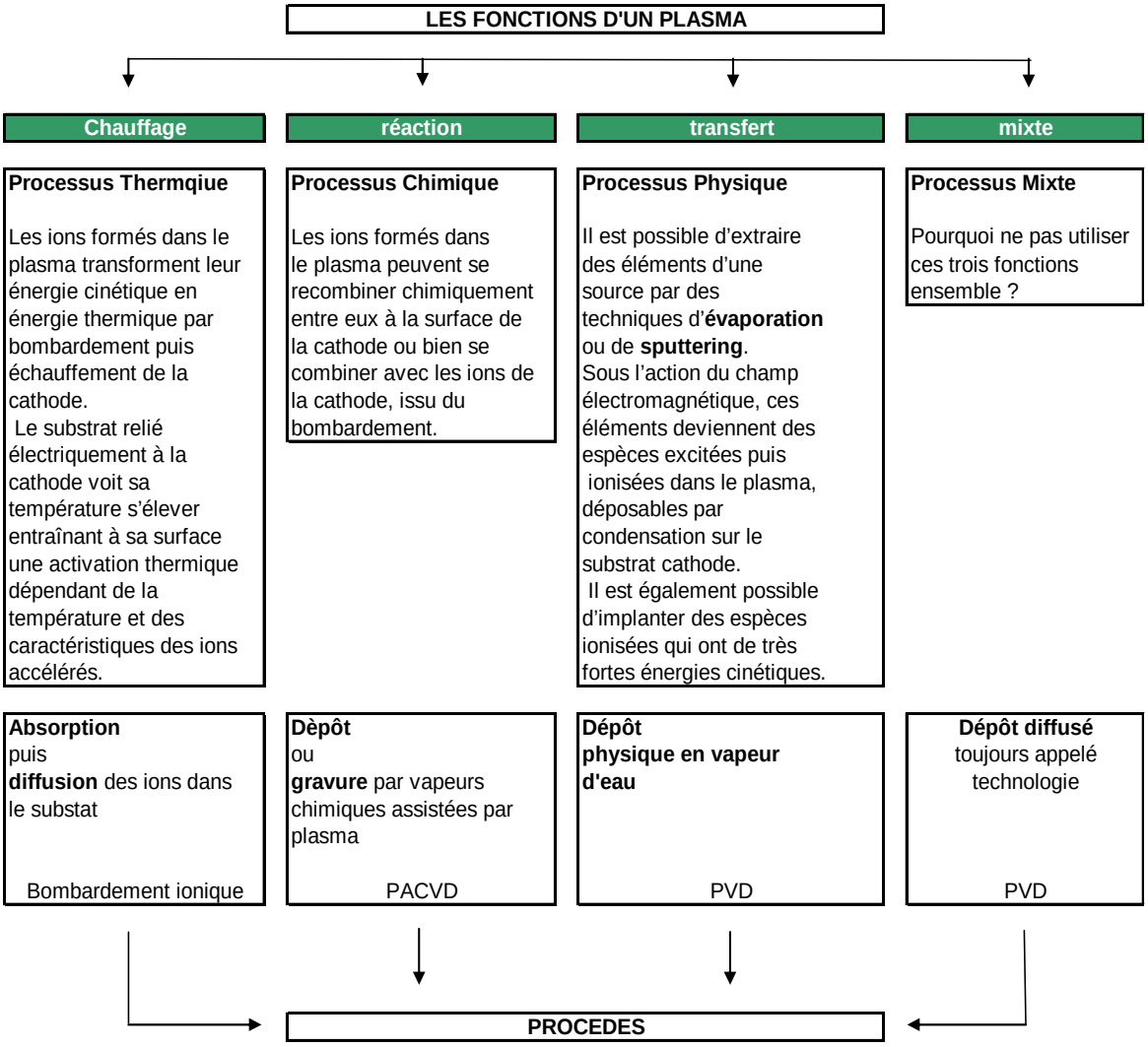

LES FONCTIONS D'UN PLASMA
Chauffage
réaction
transfert
mixte
Processus Thermqiue
Les ions formés dans le plasma transforment leur énergie cinétique en énergie thermique par bombardement puis échauffement de la cathode.
Le substrat relié électriquement à la cathode voit sa température s'élever entraînant à sa surface une activation thermique dépendant de la température et des caractéristiques des ions accélérés.
Processus Chimique
Les ions formés dans le plasma peuvent se recombiner chimiquement entre eux à la surface de la cathode ou bien se combiner avec les ions de la cathode, issu du bombardement.
Processus Physique
Il est possible d'extraire des éléments d'une source par des techniques d'évaporation ou de sputtering.
Sous l'action du champ électromagnétique, ces éléments deviennent des espèces excitées puis ionisées dans le plasma, déposables par condensation sur le substrat cathode.
Il est également possible d'implanter des espèces ionisées qui ont de très fortes énergies cinétiques.
Processus Mixte
Pourquoi ne pas utiliser ces trois fonctions ensemble ?
Absorption
puis
diffusion des ions dans le substat
Bombardement ionique
Dèpôt
ou
gravure par vapeurs chimiques assistées par plasma
PACVD
Dépôt
physique en vapeur
d'eau
PVD
Dépôt diffusé
toujours appelé
technologie
PVD
PROCEDES

Tableau 3 : Les fonctions d'un plasma

III.5. Les champs d'application

Les champs d'application d'un plasma froid sont représentés en tableau 4.

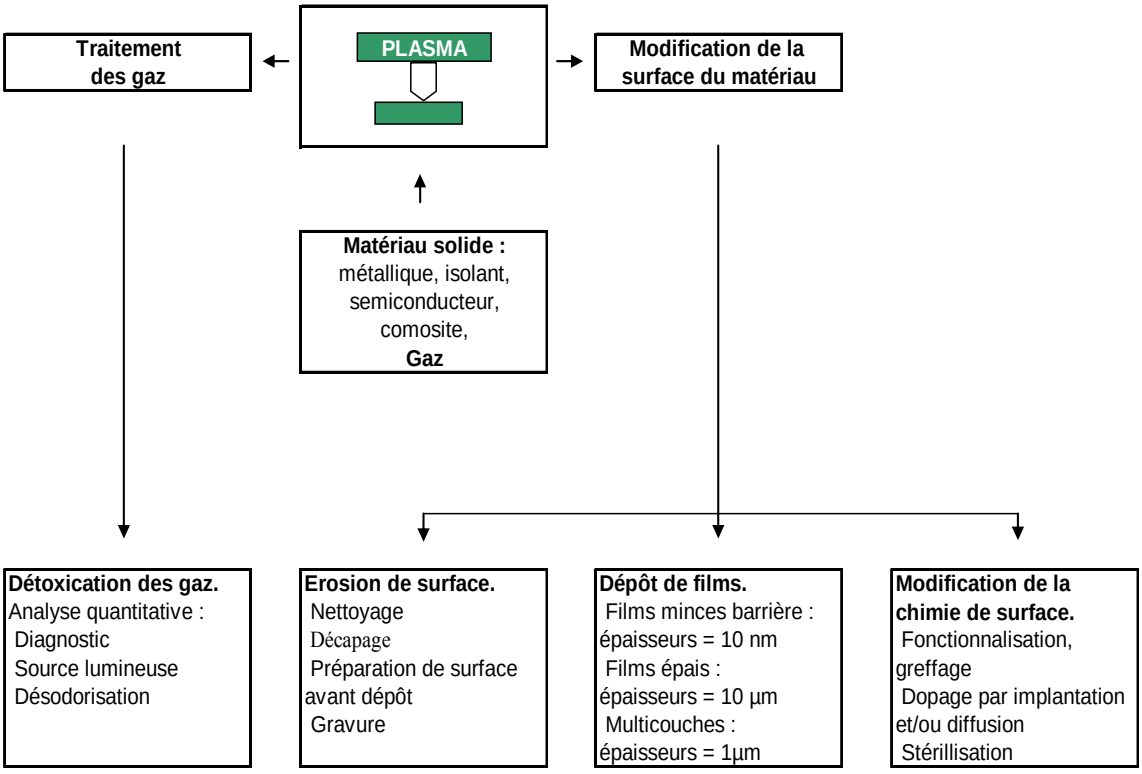


Tableau 4 : Les champs d'application d'un plasma

IV. Les modifications superficielles

IV.1. Introduction

Nous avons réalisé une recherche bibliographique sur les revêtements durs les plus étudiés et utilisés afin d'envisager quels seraient les plus avantageux pour améliorer la durée de vie des outils de coupe du bois.

IV.2. Les revêtements durs en couches minces

Durant les dernières décennies, les revêtements durs en couches minces (< 10µm) déposés par méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) puis un peu plus tard par méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur) n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels tels que l'outillage pour l'usinage des matériaux métalliques et plastiques et dans d'autres secteurs métallurgiques tels que le moulage, le matriçage, l'estampage et le poinçonnage afin de palier aux problèmes d'usure et de dégradation de surface des composants métalliques sollicités.

IV.2.1. Les revêtements durs à deux composés « binaires »

Les nitrures des métaux de transition (tels que TiN, CrN, HfN, ZrN, NbN,…) forment une gamme très étendue de matériaux possédant des propriétés physiques intéressantes, grâce auxquelles ils sont très utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Ces revêtements durs présentent une haute dureté mécanique combinée à une bonne stabilité thermique et chimique. L'optimisation de ces revêtements est aisée. En effet, on peut ajuster des propriétés comme le paramètre de maille, la dureté, l'élasticité, le coefficient d'expansion thermique ou le comportement en corrosion pour les optimiser. TiN (nitrure de titane) et CrN (nitrure de chrome) font partie des revêtements les plus employés [13].

Le nitrure de titane TiN est le plus ancien des revêtements PVD [14]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application aussi bien comme couche anti-usure sur les outils de coupe [14,15] que comme substitut de l'or dans la joaillerie. Il a été utilisé aussi dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion [16]. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il représente 90 % du marché des revêtements [13].

Lors d'une étude comparative menée par Rodríguez *et al.* [13] il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même méthode. De par sa haute dureté, TiN est un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe, et des composants sollicités en usure. C'est un revêtement également très performant dans les milieux corrosifs [15,17]. Une étude menée par Sung *et al.* [18] montre que l'application d'une couche de TiN 'Balinit A' d'une épaisseur de 4 μm sur la paroi d'un tube *zircaloy-4* utilisé comme barre de combustible dans les centrales nucléaires coréennes permet de diminuer l'usure de ce dernier d'un facteur allant de 1.2 à 3 fois comparé à un tube non revêtu. Xu *et al.* [19] ont montré auparavant que TiN était plus efficace pour une même application que MoS_2.

En contrepartie, l'utilisation du nitrure de chrome CrN est très répandue dans de nombreuses applications industrielles où il est nécessaire d'avoir un revêtement qui possède une bonne protection contre l'usure adhésive et corrosive. Généralement ce matériau est employé pour revêtir les moules pour l'injection des plastiques et les matrices pour le formage des métaux [20]. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [21]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, Rodriguez *et al.* [13] ont montré que le CrN comparé à TiCN, TiN, ZrN ou AlTiN possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués par Calowear avec une bille en acier (100Cr6). Par ailleurs, ces dernières années CrN attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus CrN [20].

Quand à TiC, il montre des propriétés similaires au TiN [17]. Le BN (nitrure de bore) a prouvé sa capacité à augmenter la durée de vie de certains composants exposés à des environnements corrosifs et érosifs utilisés en industrie des polymères [15].

Le nitrure d'aluminium AlN a été développé vers la fin des années 1960. Il a été obtenu par méthode CVD. Ce revêtement possède une bonne stabilité thermique et chimique, une grande résistivité électrique et un grand gap optique (6 eV). Les couches minces d'AlN sont des candidats pour des applications plus larges, comme la passivation des circuits électroniques ou la résistance à la corrosion. Inoue *et al.* [22] suggèrent qu'une couche de nitrure d'aluminium possédant un gradient de composition (passant de Al à AlN) peut avoir une plus grande conductivité thermique comparée à une monocouche d'Al ou d'AlN pur et est sujette à de moindres contraintes thermiques [23].

Un autre dépôt dur, ZrN est utilisé comme revêtement pour la coupe des matériaux non ferreux tels que les alliages d'aluminium et nickel [13]. Enfin, le nitrure de bore cubique c-BN, cité précédemment, est un revêtement super dur. Une récente étude menée par Keunecke *et al.* [24] montre que la valeur de dureté de ce revêtement mesurée par nanoindentation est de 65 GPa et que la vitesse d'usure abrasive est clairement inférieure à la vitesse d'usure du TiN.

IV.2.2. Les revêtements durs à plusieurs composés

Sur la base des composés binaires tels que TiN et TiC, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer et adapter les revêtements durs à des problèmes tribologiques spécifiques. Une des approches adoptée est la synthèse de revêtements multicomposés en ajoutant des éléments métalliques ou non aux composés binaires [25].

Les effets dominants dans les systèmes à plusieurs composants sont principalement la formation d'une structure multiphases permettant une meilleure stabilité thermique et mécanique, la précipitation de phases durcissantes et la formation d'une couche externe (généralement protectrice contre l'oxydation) qui résulte d'une réaction secondaire.

Ainsi l'augmentation du nombre de composants dans le revêtement permet l'obtention d'une microstructure plus fine, une taille de grains plus faible conduisant à une plus grande résilience et élasticité mais aussi à l'absence d'une interface discrète, à de faibles contraintes internes et à une grande résistance à la corrosion [23].

Les premiers revêtements multicomposés qui ont montré de bonnes propriétés sont TiCN et TiAlN généralement utilisés en UGV [25-17]. TiCN est surtout approprié pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [13]. TiAlN présente une dureté supérieure à celle de TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive. Sa résistance à l'oxydation est aussi supérieure grâce au fait qu'à haute température, TiN s'oxyde (formation de TiO_2 qui fragilise le revêtement) alors que dans la matrice de TiAlN se forme de l'alumine Al_2O_3 qui joue le rôle de barrière thermique et de diffusion [26]. Ce revêtement possède une température d'oxydation supérieure (200 °C de plus que TiN et CrN) [13]. Dans le processus de perçage, les forets revêtus TiAlN permettent d'améliorer la durée de vie de 3 à 4 fois plus que les forets revêtus TiN. Ces avantages sont dus aux excellentes propriétés thermophysiques, tribologiques et mécaniques que possède ce revêtement. En raison de ces faits, des outils revêtus peuvent être utilisés pour différentes opérations telles que l'UGV comme cité précédemment ou l'usinage avec ou sans lubrification [27].

Il a également été montré que l'addition d'une faible quantité de Cr et Y (Yttrium) procure une amélioration de la résistance à l'usure spécialement à haute température de TiAlN [28]. En effet, Yamamoto *et al.* [29] ont observé que la température d'oxydation de (Ti,Cr,Al)N est de 1000°C tandis que la température d'oxydation du TiAlN est de 850°C. Une comparaison des deux revêtements sur outils carbures a été effectuée en fraisage grande vitesse d'acier moulé (AISI H13) et il en a résulté que le (Ti,Cr,Al)N permet une usure plus faible de l'outil après 70 m d'usinage comparé au TiAlN après 50 m (seuil de fin de vie de l'outil).

Merl *et al.* [30] ont étudié la corrosion électrochimique du carbonitrure de chrome Cr-(C,N) et de CrN appliqués sur acier et ont montré que Cr-(C,N) permet d'améliorer la résistance à la corrosion de 2 à 6 fois alors que CrN permet une amélioration de 2 fois.

De plus, la résistance à l'oxydation de CrTiN est meilleure que celle des monocouches TiN et CrN [26]. Une étude comparative entre CrTiN, un super-réseau TiN/NbN et un super-réseau de carbone composite appliqués sur des poinçons en SKH51 et testés en estampage, montre que le CrTiN augmente significativement la durée de vie des poinçons non revêtus (3 à 4 fois) et qu'il se comporte dans cette application beaucoup mieux que les autres revêtements. Ceci est sans doute dû à sa haute dureté, une bonne adhérence et son faible coefficient de frottement [31]. Des mesures de nanoindentation montrent que le CrWN et le CrNbN possèdent des valeurs de dureté respectivement de 27 et 24,5 GPa [21]. Lors d'une autre étude CrVN semble montrer le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé à CrN et CrAlN [22].

IV.2.3. Les revêtements durs multicouches

Bien que les revêtements durs monocouches trouvent une étendue d'application dans de nombreux secteurs technologiques, il reste encore plusieurs domaines où les propriétés de ces couches restent insuffisantes [32]. Une solution pour surmonter ces insuffisances est l'utilisation de revêtements multicouches qui combinent les propriétés attractives de chaque couche et, en même temps, présentent de nouvelles propriétés.

En effet, l'augmentation du nombre d'interfaces empêchent la migration des dislocations et donc conduit à l'augmentation de la dureté. On peut prendre comme exemple l'application d'une couche interfaciale qui améliore l'adhérence ou l'application d'une couche externe d'un matériau inerte résistant à l'usure pour réduire la corrosion des outils de coupe. L'introduction d'un grand nombre

d'interfaces parallèles au substrat peut guider les fissures ou servir de barrière à la propagation de dislocations augmentant ainsi la ténacité et la dureté du revêtement [33].

En ce qui concerne les applications anti-corrosion, des tests ont montré que dans une solution saline (NaCl 9%) et acide (HCl 3,4%) une sous-couche métallique de Ti, dans le cas du revêtement de TiN-TiAlN, et une sous couche de Cr, dans le cas du CrN, augmentent la résistance à la corrosion [15]. Lors d'une autre étude, il a été montré que la résistance à l'oxydation des multicouches TiN/CrN est largement supérieure à celle du TiN et CrN [33]. La résistance à l'usure de la multicouche Ti/TiN est également supérieure à celle de la monocouche TiN ou Ti pur, pour une même épaisseur [34].

Schulz *et al.* [14] ont montré que l'application d'une couche de TiN avec une couche intermédiaire de Ti, d'une épaisseur totale de 2,4 μm, obtenue sur un outil de formage de glissière en acier à faible teneur en carbone (à partir de feuillés d'acier et d'aluminium) par pulvérisation magnétron R.F permet de réduire l'usure de ce dernier et d'augmenter la force normale de contact.

De plus, Harris *et al.* [35] ont montré que l'application d'une couche de TiN (3 μm) et d'une bicouche de TiAlN (0,8 μm) / TiN (1,2 μm), sur la surface d'un foret en acier rapide à forte teneur en cobalt, permet d'augmenter sa durée de vie de respectivement 1,4 et 2,6 fois, lors de l'usinage à sec de fonte grise.

La multicouche CrAlN + C/C (trois couches : CrAlN, CrAlN + carbone graphite déposé dans une atmosphère réactive (N_2), puis une couche de graphite C) présente une dureté de 29 GPa, un module d'Young de 415 GPa et un faible coefficient de frottement (de 0,4 après 300 m de frottement lors du test du pion-disque). Ce revêtement est un très bon candidat pour les applications de perçage et d'usinage [27].

Une étude menée par Grimanelis *et al.* [36] a montré qu'un revêtement duplex, composé d'une couche de CrTiBCN, et d'une couche supérieure C/CrTiB, appliqué sur des têtes de fraises possède un meilleur rendement que TiN monocouche lors de tests sous des conditions réelles d'usinage.

Les propriétés intrinsèques de quelques multicouches au terme d'une étude menée par Ding *et al.* [37] sont résumées dans le tableau 5. Tous ces revêtements possèdent une dureté supérieure à la dureté du TiN (21GPa).

MULTICOUCHES	DURETE (GPA)	MODULE D'YOUNG (GPA)
TiN/TiCN/TiC	26	355.4
Al_2O_3/TiC/TiCN/TiC	27.8	263.9
TiN/TiCN/TiC/TiCN/TiC	21.3	292.9
TiN/TiCN/TiC/TiCN/TiC/TiCN/TiC	25.4	354.2

Tableau 5 : Propriétés intrinsèques de quelques revêtements multicouches étudiés par Ding et al.

IV.2.4. Les revêtements durs en super-réseaux

Récemment, une attention particulière a été prêtée aux multicouches (métaux ou nitrures) avec une période de quelques nanomètres. Ces multicouches sont connues sous l'appellation de super-réseaux ou hétéro-structures.

Plusieurs études ont été menées sur cette nouvelle génération de multicouches : métal/métal (Cu/Fe, Al/Cu, Al/Ag, Cu/Ni) et céramiques (Ti/TiN, TiN/NbN, TiC/TiB_2, TiC/Mo) et montrent que leur dureté varie et peut atteindre 70 GPa. Il a été défini que les propriétés mécaniques de ces super-réseaux dépendent fortement de la période de modulation λ [24]. En effet, en augmentant le nombre de couches, donc la période λ, on augmente la résistance à l'usure [34]. Pour une période de 7 nm, les tests de nanoindentation sur un super-réseau WC-CrAlN montrent que la valeur de la dureté du film est de 40 GPa [23].

Le coefficient de frottement d'un super réseau TiN/CrN en contact avec du carbure de tungstène est de l'ordre de 0,75-0,95, donc plus faible que celui de TiN commercial (1,0-1,20) et présente une résistance à l'usure plus importante. Avec une dureté maximale de 35,4 GPa, il a été montré que l'usure diminue de 9 % par rapport au TiN [38].

En plus de leur haute dureté, les super réseaux peuvent procurer une haute résistance à l'oxydation (TiN/CrN [39]), une amélioration de la ténacité (TiN/NbN [40]), un faible coefficient de frottement (TiAlN/VN [41]) et une haute stabilité thermique (TiN/NbN [42] ou TiN/AlN [43]). Ces revêtements sont également connus pour leur résistance à l'usure. En effet, les poinçons d'estampage revêtus d'un super réseau CrN/NbN [31] montrent une résistance à l'usure faible et des performances en terme de durée de vie augmentées.

Références bibliographiques

[1] Richardt Aimé et Durand Anne-Marie, « Le vide – Les couches minces – Les couches dures », Editions IN FINE, ISBN 2-84046-030-0, 1994

[2] « Cours d'obtention des couches minces », Volume 3 – SFV (Société Française du Vide)

[3] Richardt Aimé et Durand Anne-Marie, « La pratique du vide et des dépôts de couches minces », Editions IN FINE, ISBN 2-84046-038-6, 1995

[4] Munz W.-D., Schonjahn C., Paritong H., Smith I.J., Conférence invitée, Nouvelles Tendances en Procédés Magnétron et Arc pour le Dépôt de Couches Minces, 14-15 octobre 1999, Université de Mons-Hainaut

[5] De Gryse R., Conférence invitée, Nouvelles Tendances en Procédés Magnétron et Arc pour le Dépôt de Couches Minces, 14-15 octobre 1999, Université de Mons-Hainaut

[6] Kelly P.J., Arnell R.D., Ahmed W., Surface Engineering 9(4) (1993) 287-291

[7] De Bosscher W., Conférence invitée, Nouvelles Tendances en Procédés Magnétron

[8] Burat Olivier, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI, 1991

[9] Muller K.H., Applied Physics A40 (1986) 209-213

[10] Hutchinson I.H., « Principles of plasma diagnostics », Cambridge University Press, 1987

[11] Chen Francis F., « Introduction to plasma physic and controlled fusion – Volume 1 – Plasma Physics », Plenum Press, 1984

[12] Bittencourt J.A., « Fundamentals of plasma physics », 1995

[13] Rodríguez R. J., García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R., Martínez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., Vacuum 67(26)(2002)559-566

[14] Schulz A., Stock H –R., Mayr P., Staeves J., Schmoeckel D., Surface and Coatings Technology 94-95(1997)446-450

[15] Cunha L., Andritschky M., Rebouta L., Silva R., Thin Solid Films 317(1998)351-355

[16] Manory R., Surface Engineering 3(1987)233-238

[17] Huber P., Manova D., Mändl S., Rauschenbach B., Surface and Coatings Technology 174-175(2003)1243-1247

[18] Sung J. H., Kim T. H., Kim S. S., Wear 250(2001)658-664

[19] Gui-zhen Xu, Zhong-rong Zhou, Jia-jun Liu, Wear 224 (1999) 211-215

[20] Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T., Surface and Coatings Technology 177-178(2004)627-630

[21] Hones P., Sanjinés R., Lévy F., Thin Solid Films 332(1998)240-246

[22] Inoue A., Yamaguchi T., Kim B. G., Nosaki K., Masumoto T., J. A. Phys. 71(1992)3278

[23] Lee Y., Jeon G., Baeg H., Yang H., Thin Solid Films 420-421(2002)414-420

[24] Keunecke M., Yamamoto K., Bewilogua K., Thin Solid Films 398-399(2001)142-149

[25] Hermann A., Surface and Coatings Technology 131(2000)433-440

[26] Panjan P., Navinšek B., Cvelbar A., Milošev I., Zalar A., Thin Solid Films 281-282(1996)298-301

[27] Lugscheider E., Bobzin K., Lackner K., Surface and Coatings Technology 174-175(2003)681-686

[28] Kaminski J., Rudnicki J., Nouveau C., Savan A., Beer P., Surface and Coatings Technology 200(2005)83-86

[29] Yamamoto K., Sato T., Takahara K., Hanaguri K., Surface and Coatings Technology 174-175(2003)620-626

[30] Merl D., Panjan P., Čekada M., Maček M., Electrochimica Acta 49(9-10)(2004)1527-1533

[31] Zeng X. T., Zhang S., Muramatsu T., Surface and Coatings Technology 127(2000)38-42

[32] Bull S. J., Jones A. M., Surface and Coatings Technology 78(1996) 173-184

[33] Panjan P., Navinšek B., Cvelbar A., Zalar A., Vlcek J., Surface and Coatings Technology 98(1998)1497-1502

[34] Labdi S., Houdy Ph., Psyllaki P., Jeandin M., Thin Solid Films 275(1996)213-215

[35] Harris S. G., Vlasveld A. C., Doyle E. D., Dolder P. J., Surface and Coatings Technology 133-134(2000)383-388

[36] Grimanelis D., Yang S., Böhme O., Román E., Alberdi A., Teer D. G., Albella J. M., Diamond and Related Materials 11(2002)176-184

[37] Jianning Ding, Yonggang Meng, Shizhu Wen, Thin Solid Films 371(2000)178-182

[38] Yang Q., Zhao L. R., Surface and Coatings Technology 173(2003)58-66

[39] Panjan P., Navin§ek B., Cvelbar A., Zalar J. Vlcek A., Surface and Coatings Technology 98(1998)1497-1502

[40] Larsson M., Bromark M., Hedenqvist P., Hogmark S., Surface and Coatings Technology 91(1997)43-49

[41] Hovsepian P. Eh., Lewis D. B., Münz W. -D., Surface and Coatings Technology 133-134(2000)166-175

[42] Hultman L., Engström C., Odén M., Surface and Coatings Technology 133-134(2000)227-233

[43] Setoyama M., Irie M., Ohara H., Tsujioka M., Takeda Y., Nomura N T., Thin Solid Films 341(1999)126-131

Liste des figures

Figure 1 **:** Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons

Figure 2 **:** A/ Principe de la pulvérisation – B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie

Figure 3 **:** Enceinte de pulvérisation

Figure 4 **:** Trajectoire des électrons: (A) en absence ou (B) présence du champ magnétique

Figure 5 **:** Magnétron plan circulaire conventionnel

Figure 6 **:** Exemples d'arrangements de cathodes magnétron : a) Magnétron déséquilibré, b) dual magnétron pour copulvérisation, c) tri-cathodes pour multicouches ou alliages, d) arrangement à 4 cathodes pour multicouches, alliages, couches réactives, e) dual magnétron face-à-face pour multicouches, alliages et dépôt sur des substrats de géométrie complexe

Figure 7 **:** Schéma de principe de l'IBAD

Figure 8 **:** Décharge électrique obtenue par un système avec électrodes

Figure 9 **:** Décharge électrique obtenue par un système avec sans électrodes

Liste des tableaux

Tableau 1 **:** Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide

Tableau 2 **:** Avantages et inconvénients des procédés P.V.D. et C.V.D.

Tableau 3 **:** Les fonctions d'un plasma

Tableau 4 **:** Les champs d'application d'un plasma

Tableau 5 **:** Propriétés intrinsèques de quelques revêtements multicouches étudiés par Ding et al

Chapitre II

Expérimentation

I. Technologie des dépôts

I.1. Bâti de pulvérisation magnétron

Ce support de dépôts de type « NORDIKO 3500 » peut être subdivisé en trois parties : un système de pompage, une enceinte de dépôts et une armoire électrique (Figure1).

I.1.1. Le système de pompage

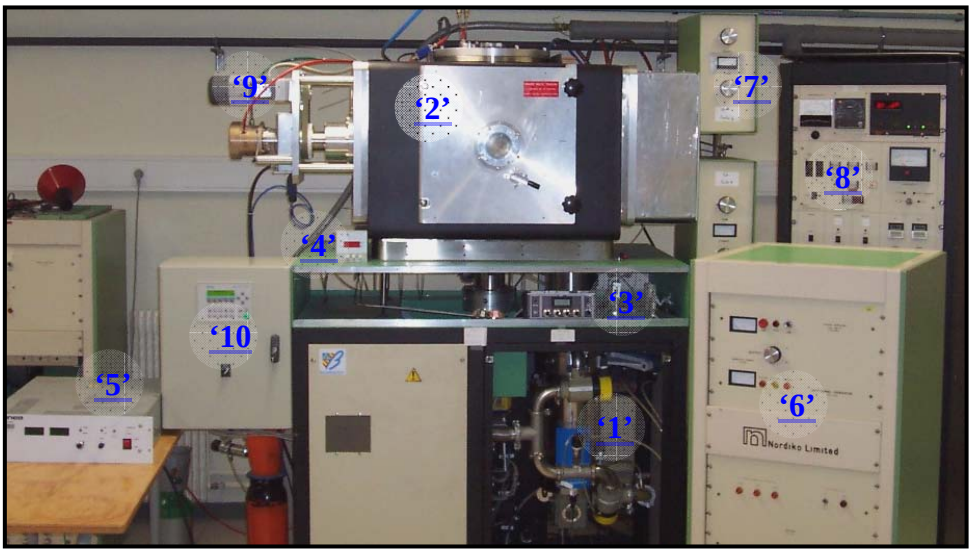
Constitué de deux pompes '**1'**, il permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa. Après mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 1 Pa. Un système automatisé permet à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique qui assure l'obtention du vide secondaire. Due à l'absence d'un sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24 h est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ($1\text{-}2.10^{-4}$ Pa) ce qui nous a limités à un dépôt/jour.

I.1.2. L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inox dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges de Pirani et Penning. Des débitmètres massiques **'3'** permettent de réguler le flux (100 sccm max) d'introduction des gaz. Avant élaboration des films, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les substrats et la cible par décapage ionique tandis que de l'azote est admis par la suite pour réaliser les dépôts de nitrure. Le contrôle des pressions partielles et des pressions de travail se fait à l'aide d'une jauge capacitive Baratron **'4'**. Un porte-substrats (PS) sur lequel sont placés les échantillons, est relié à une alimentation DC **'5'** afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou du dépôt. La cible constituée du matériau à pulvériser est reliée à un générateur R.F (13,56 MHz) de puissance

variable de 0 à 1250 W **'6'.** Un aimant permanent est placé au dos de la cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celle-ci pour maintenir une décharge plasma stable (effet magnétron). Grâce à des circuits d'accord **'7'** adaptateurs de l'impédance du générateur à celle du plasma) placés entre la cible et le générateur, la puissance réfléchie a été maintenue en-dessous de 10% de la puissance incidente. La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance RF induit une tension d'auto-polarisation. La mesure de cette dernière s'est avérée plus pertinente que la mesure de la puissance RF, elle constitue un paramètre clé pour le contrôle et la reproductibilité des dépôts. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en ouvrant le cache qu'une fois que le régime permanent sur la cible est atteint. Un hublot situé au centre de la porte de l'enceinte permet une observation du plasma ce qui rend possible sa caractérisation optique par spectroscopie d'émission.

I.1.3. Armoire électrique de contrôle '8'



'1' système de pompage, **'2'** enceinte de dépôt, **'3'** débitmètres massiques, **'4'** jauge Baratron, **'5'** alimentation DC, **'6'** générateur RF 13,56 MHz, **'7'** adaptateur d'impédance, **'8'** cadrant de contrôle**, '9'** moteur de rotation du porte-substrats (PS),

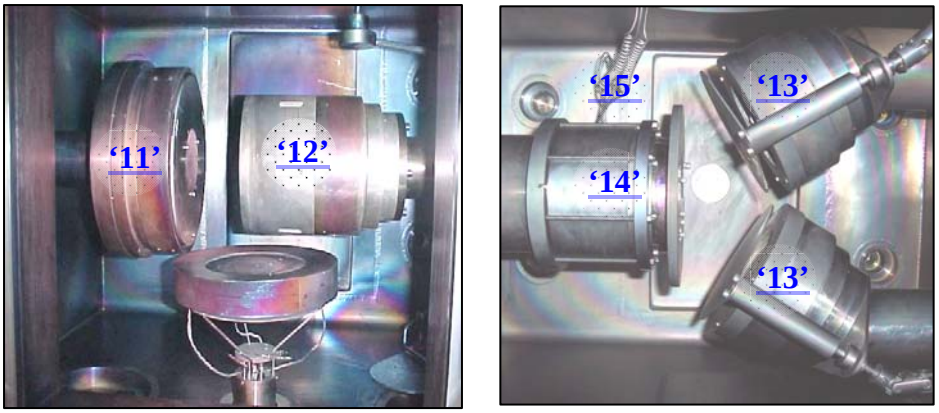
Figure 1 : Bâti de pulvérisation magnétron

Cet automate est l'interface qui permet l'amorçage ou l'arrêt du pompage, l'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enceinte et dans la gorge de la pompe secondaire ainsi que la température de cette dernière.

I.1.4. Configuration initiale du bâti

Dans sa configuration de départ, l'enceinte de dépôt était constituée principalement d'un porte-substrats en cuivre (PS) fixe **'11'**, de forme circulaire (Ø 200 mm). Il était placé sur un axe horizontal à 80 mm d'une cathode magnétron **'12'** (Ø 100 mm) comme le montre la figure 2.a.

Dans cette configuration deux cibles de Titane puis de Chrome de pureté respective 99,97 et 99,98% ont été utilisées pour réaliser les films de TiN et CrN. (pure à 99,97% et de 10,16 cm de diamètre)



(a) **(b)**

Figure 2 : Intérieur de l'enceinte de dépôts : (a) avant modifications, (b) après modifications

I.1.5. Configuration après modifications en « dual magnétron »

Les modifications survenues sur le bâti de pulvérisation magnétron consistaient essentiellement à :

- Remplacer la cathode verticale **‘12’** par deux cathodes cofocales indépendantes **‘13’** (générateurs et caches)
- Mettre en place un moteur permettant la rotation du PS **‘14’** avec une vitesse de 0 à 30 tr/min
- Installer une microbalance à quartz **‘15’** afin d’évaluer la vitesse de dépôt.

Un automate programmable ‘Siemens SIMATIC C7-621’ **‘10’** gère la rotation du moteur et l’ouverture des caches selon des séquences choisies. La machine modifiée comporte deux cathodes convergentes vers un PS vertical et rotatif. La figure 11.b montre l’intérieur de la nouvelle enceinte. Deux générateurs R.F **‘6’** couplés à deux adaptateurs d’impédance **‘7’** permettent l’alimentation des deux cathodes indépendamment l’une de l’autre.

I.1.6. Conséquences liées aux modifications

Les modifications effectuées sur le bâti magnétron étaient importantes, elles ont induit quelques problèmes de fonctionnement qu’il nous a fallu résoudre.

I.1.6.a. La décharge plasma

Afin d’obtenir une décharge plasma nous avons accordé les adaptateurs d’impédance et contrôlé les masses électriques et les isolations des différentes pièces de la cathode. Après de nombreux essais infructueux, le taux de puissance réfléchie se maintenait à 100%, nous avons constaté que le problème provenait du carter de cathode. En effet, ce dernier avait été remonté avec des entretoises trop longues. Une distance trop importante entre ce carter et la cible induisait la formation d’un plasma entre ces deux pièces. Un usinage du carter a permis de supprimer les entretoises et de ramener le carter à une position correcte. Nous avons également modifié la seconde cathode. Ces modifications ont permit d’obtenir un plasma avec un taux de puissance réfléchie très faible.

I.1.6.b. Puissance réfléchie et extinction de la décharge

Une augmentation de la puissance réfléchie en cours de dépôt a été observée. Ce phénomène est dû essentiellement à l'usure de la cible et à l'encrassement des cathodes. En effet, du fait de leur position, les cathodes sont sujettes à l'encrassement. Leur proximité favorise la pollution de l'une par l'autre notamment pendant les phases de nettoyage de la cible. De plus l'inclinaison de la cathode « basse » et la position de son cache favorisent la chute de fragments de dépôts (délaminage des dépôts sur les caches), entre la cible et le carter de cathode. Ceci crée des courts-circuits entre la cible polarisée et le carter à la masse. Le plasma s'interrompt alors sans qu'il soit possible de le réamorcer. Pour éviter que ce phénomène ne se manifeste souvent, nous procédons au nettoyage systématique de la cible à chaque remise à l'air.

I.1.6.c. Vide résiduel (10^{-2}Pa)

Après la modification du bâti, il nous était impossible de retrouver les performances en vide du système d'où une forte probabilité de l'existence d'une fuite au niveau de l'enceinte ou du joint tournant du PS. Afin de détecter cette fuite nous avons utilisé une méthode de ressuage. Elle consiste à répandre de l'alcool (pression de vapeur saturante élevée) sur certaines zones du bâti et à l'infiltrer dans les défauts débouchants en s'aidant d'un jet d'air comprimé. Une introduction de vapeur d'alcool se traduit par la remontée de la pression contrôlée par la jauge Penning. Cette méthode qui paraît à première vue rudimentaire est relativement efficace surtout dans le cas de grosses fuites.

I.1.6.d. Défocalisation du plasma et vitesse de dépôt

L'observation visuelle du plasma illustrée par la figure 3 indiquait que ce dernier ne se focalisait pas au centre du PS. De plus, nous avions noté que lors des dépôts de TiN réalisés à vitesse de rotation nulle, la partie du PS la plus proche de la cible

était recouverte d'un film de couleur dorée, l'autre moitié d'un film plus sombre d'où une importante inhomogénéité de l'épaisseur des films déposés (Figure 4).

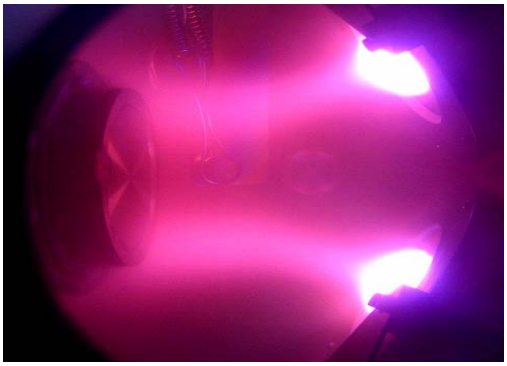


Figure 3 : Plasma divisé

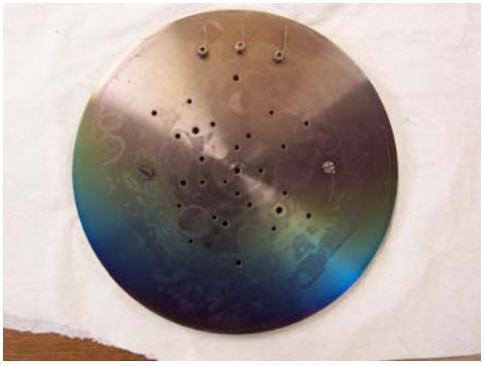


Figure 4 : Porte substrat

Afin de comprendre les raisons de non focalisation du plasma, la question de l'influence d'une cathode sur l'autre s'est posée. Chaque cathode est équipée d'aimants permanents induisant tout autour un champ magnétique. Ces champs dont l'intensité dépend de la taille des aimants permanents peuvent interagir entre eux.

Pour vérifier cela, nous avons enlevé l'aimant d'une cathode et nous avons créé une décharge plasma. Il s'est avéré que les aimants de la nouvelle configuration induisaient une défocalisation du plasma. Ainsi, nous avons remplacé les aimants par des bandes magnétiques que nous avons ajustées progressivement jusqu'à avoir un effet magnétron acceptable qui n'a pas affecté le plasma.

I.2. Substrats et protocole de dépôts

I.2.1. Substrats

Les dépôts ont été appliqués sur un grand panel de substrats selon nos besoins. Néanmoins, des substrats de silicium <100> polis deux faces ont été

systématiquement utilisés afin de disposer de surfaces propres et de s'affranchir de l'effet de la rugosité de surface. Des échantillons de 10×10 mm^2 ont été découpés à partir de wafers monocristallins (épaisseur de 380 µm ± 20 µm). La découpe par clivage a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe diamant de façon à ce que l'on ne créé pas de substrats précontraints avant dépôt.

Des supports carrés d'aciers (90CMV8) ont également été préparés. Des dimensions de 10×10×1 mm^3 ont été utilisées pour des analyses telles que la DRX et le Calotest. Avant les dépôts, un polissage au papier abrasif (SiC, Ø 800) a permis de leur conférer une rugosité de surface proche de celle des outils de coupe du bois.

Après optimisation des conditions de dépôt, des outils de coupe du bois ont été revêtus : des couteaux en acier pour les tests de microdéroulage de hêtre et de MDF.

I.2.2. Nettoyage des substrats

I.2.2.a. Nettoyage *ex situ*

Quel que soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés quelle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,..) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,..). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante [1]

- Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Ethanol absolu (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.
- Rinçage à l'eau désionisée.

A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau déionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu (à 94-95% vol.) jusqu'à leur utilisation.

I.2.2.b. Nettoyage in situ des substrats et de la cible [2]

Bien qu'ils soient conservés dans l'alcool jusqu'à leur utilisation, une couche d'oxyde peut se former à la surface des substrats, c'est pourquoi on leur fait subir un nettoyage ionique *in situ* sous argon avant d'être revêtus. Ce nettoyage permet de décaper les premiers nanomètres du substrat. Le mélange des gaz dans la chambre est fixé à l'aide de débitmètres massiques. Les conditions de nettoyage *in situ* des substrats sont résumées en Tableau 1.
Dans ces conditions de nettoyage, la vitesse d'érosion du silicium est de 10 nm/mn.

Puissance appliquée à la cible	250 W
Puissance réfléchie	0-5W
P_{Ar}	3,7µbar
Temps	5 mn

Tableau 1 : Conditions de nettoyage in situ des substrats

Puissance appliquée à la cible	250 W
Puissance réfléchie	25-30 W
Tension auto-polarisation cible	150 V
P_{Ar}	3,7µbar
Temps	5 mn

Tableau 2 : Conditions de nettoyage in situ de la cible

Par ailleurs, un nettoyage *in situ* de la cible est nécessaire. En effet, ce nettoyage sous argon permet d'éliminer d'une part la couche d'oxyde formée à la surface de la cible lorsque l'on ouvre la chambre de dépôt et d'autre part, la couche de nitruration obtenue après chaque dépôt.
Les conditions de nettoyage *in situ* de la cible sont résumées en Tableau 2.

I.3. Dépôts

Dans le but de pulvériser une cible dont la composition est homogène en surface lors du dépôt, la cible est pré-pulvérisée dans les mêmes conditions que le dépôt (mélange de gaz effectué, puissance du générateur et pression de travail fixées) pendant 5 mn. Les substrats et la cible étant isolés par un cache. Pour faire un dépôt, il faut retirer le cache et minimiser la puissance réfléchie. Le temps de dépôt est défini selon les besoins de l'utilisateur.

II. Techniques de caractérisations

II.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe général des microscopies électroniques consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon (Figure 5) [3]. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie.

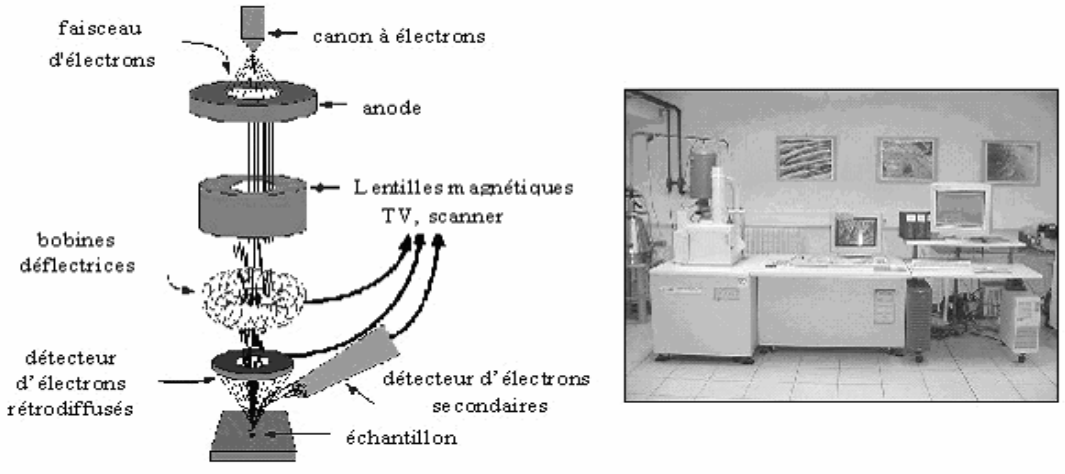


Figure 5 : MEB

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [4]. En effet, quand un faisceau d'électrons incident interagit avec la surface de l'objet à analyser divers phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X,…Si on associe à chaque type d'émission le détecteur correspondant, une grande diversité d'informations sur l'échantillon peut-être obtenue. L'optique électronique et la courte longueur d'onde du faisceau permettent l'obtention des images avec une grande résolution (ordre de grandeur 4 nm) et une bonne profondeur de champ. [2]

Fonctionnement d'un MEB

La production du faisceau d'électrons se fait dans un canon à électrons par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 3000 °C. Les électrons produits sont accélérés grâce à une tension appliquée entre le canon à électrons et l'objet à analyser. Les tensions d'accélération appliquées se situent entre 0 et 30 kV. Des bobines électromagnétiques et des diaphragmes assurent le guidage, la focalisation et le balayage du faisceau jusqu'à la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont récoltés chacun par leur détecteur respectif. Le signal est modulé par une chaîne électronique et synchronisé avec le balayage d'un tube cathodique.

L'opération se déroule sous un vide se situant entre 10^{-4} et 10^{-5} Pa constamment maintenu dans la colonne et la chambre d'analyse afin d'éviter tous risques de contamination de l'enceinte, d'oxydation de la source ou de l'échantillon et pour éviter les collisions qui peuvent se produire entre électrons et particules de l'air (phénomène de freinage). Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais le dépôt de film conducteur d'or ou de carbone s'impose lorsque l'on veut observer des échantillons diélectriques. La préparation des échantillons se

réduit à un nettoyage à l'éthanol éventuellement dans un bain d'ultrasons. Dans le cas de matériaux diélectriques, la recherche d'une imagerie de grande qualité se fera après évaporation d'une couche d'or ou de carbone. Par ailleurs, le fonctionnement en mode 'vide partiel' permet d'obtenir une très bonne qualité d'image sans application d'aucun revêtement spécifique et autorise ainsi l'analyse des surfaces.

II.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

Couplé au MEB, le détecteur EDS permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ 1 µm (poire d'interaction) variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau.

Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium compensé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat (dans notre cas, en croisant la surface de l'échantillon à une distance de 10 mm de la sortie de colonne) permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques. Ainsi avec cette analyse, la stœchiométrie des films a pu être obtenue. La résolution du système est de 129 eV pour une tension de 20 kV appliquée sur un échantillon de manganèse. Nos travaux ont été réalisés avec une tension de 5 kV afin de localiser le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt (ordre de grandeur : 300 nm dans une couche de nitrure de titane), cette résolution était ainsi encore meilleure et a permis de travailler sur les raies de basse énergie.

II.3. Diffraction de rayons X [5,6]

La diffraction de rayons X permet l'étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme illustré à la figure 6. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg (1):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2.\sin\theta} \qquad (1)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permet la structure émergent de l'échantillon.

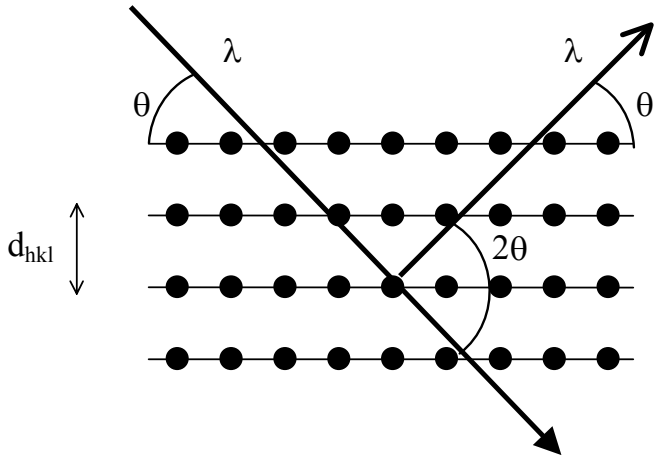


Figure 6 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Positions angulaires des raies de diffraction

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a

$$a = d_{hkl} . \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (2)$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro-contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels.

Intensités des raies de diffraction

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction

peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon.

Largeur à mi-hauteur

L'analyse du profil des raies de diffraction permet d'accéder à la taille des grains par la formule de Debye-Scherrer (3):

$$g = \frac{0{,}9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad (3)$$

où β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction considérée (en °), λ la longueur de la raie utilisée comme source et θ l'angle de Bragg.

Pour les besoins de la présente étude, nous avons utilisé deux configurations d'analyse : la configuration Bragg-Brentano et la configuration Seeman-Bohlin.

Configuration Bragg-Brentano

En configuration Bragg-Brentano, appelée aussi θ-2θ, l'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface. Cette configuration permet de calculer le paramètre de maille $a_{\perp}$ dans la direction de croissance de la couche. Les rapports d'intensité des pics mesurés peuvent être comparés à ceux obtenus lors d'analyses de poudres de référence afin d'identifier d'éventuelles directions de croissance préférentielles. Durant ce travail un diffractomètre SIEMENS D500 (30 kV-50 mA) a été utilisé avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt (λ=1,788.10^{-10} m) et la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ=1,54056.10^{-10} m) comme

sources au La.Bo.Ma.P de l'ENSAM Cluny. Conformément au fichier JCPDS, l'étendue de l'analyse était comprise entre 10° et 150°.

II.4. Profilométrie

II.4.1. Détermination de l'épaisseur

Le profilomètre (Figure 7) permet d'observer le profil d'un échantillon à l'aide d'un stylet se déplaçant sur la surface de celui-ci (Figure 8).

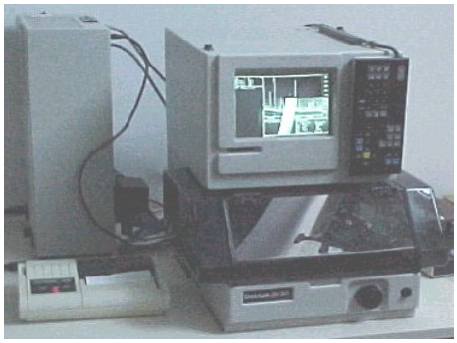


Figure 7 : Profilomètre DEKTAK 3030

Il est utilisé pour déterminer l'épaisseur ainsi que la rugosité des couches. Cet appareil est très sensible aux vibrations, il est donc placé sur un socle de marbre.
L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur le substrat de silicium.

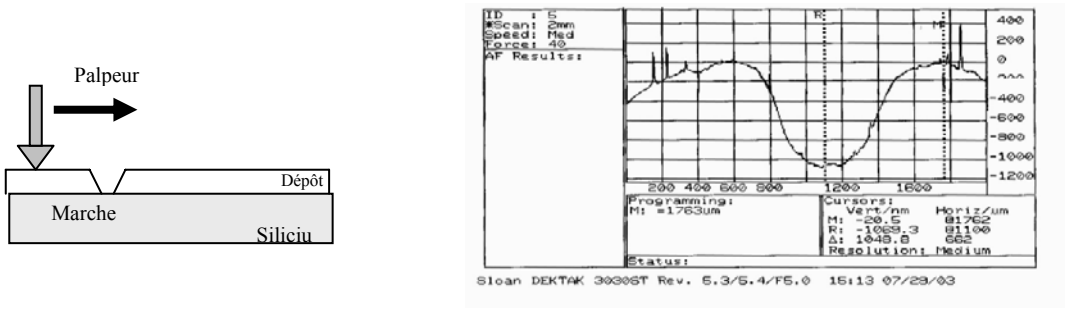


Figure 8 : Mesure de l'épaisseur au profilomètre (ex :1000 nm)

II.4.2. Détermination des contraintes

II.4.2.1. Contraintes résiduelles des films

D'une manière générale, la présence de contraintes internes dans les films minces peut être à l'origine de la rupture de l'ensemble film/substrat selon plusieurs mécanismes. Dans le cas de contraintes en tension, des fissures naissent le plus souvent dans l'épaisseur et se propagent à l'interface, voire dans le substrat. Si au contraire, les contraintes sont en compression, l'endommagement est sous forme de décollement de la couche et ceci pour adopter une morphologie qui minimise l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance du film. On parle alors de délaminage ou flambage [7]. Ces phénomènes sont un obstacle à une bonne adhérence des films.

Les contraintes « internes ou résiduelles » dans un film ont principalement deux origines : les contraintes thermiques et les contraintes de croissance. Certains auteurs [8] ajoutent une troisième contrainte due au changement de phase. Étant donné que les contraintes de croissance et de changement de phase sont de même nature et sont étroitement liées à la morphologie du film, l'association des deux contraintes est identifiée par la contrainte intrinsèque du film produit.

La contrainte résiduelle (ou interne) d'un film mince s'exprime alors par l'équation (4) :

$$(\sigma_{Rés}) = (\sigma_{Th}) + (\sigma_{Int}) \qquad (4)$$

La contrainte thermique σ_{Th} créée lors du refroidissement du film et du substrat est engendrée par la différence entre les coefficients d'expansion thermiques des deux corps. [9] définissent cette contrainte comme étant liée à la différence entre les coefficients de dilatation thermique $\Delta\alpha$ du film et de son substrat, à la différence de température ΔT, au coefficient de poisson υ_f et au module d'Young E_f du film par la relation (5) :

$$(\sigma_{Th}) = \frac{E_f}{(1-\upsilon_f)} \Delta\alpha\Delta T \qquad (5)$$

Dans le cas de notre étude, cette grandeur a été considérée comme négligeable car la température qu'atteigne les substrats lors du dépôt par pulvérisation magnétron a été évaluée à 200°C. A cette température et en considérant les coefficients de dilatation thermiques du silicium et de notre nitrure, la contrainte thermique engendrée est de l'ordre de 0,1-0,2 GPa ce qui correspond aux erreurs de mesure. Par contre, lors d'autres procédés la différence de température peut excéder 1000 °C induisant des contraintes de l'ordre du GPa [10].

En ce qui concerne la contrainte intrinsèque, elle peut être produite à partir de plusieurs sources : soit par la présence d'une contamination en surface du substrat précédant ou pendant le dépôt, soit par la technique d'élaboration du film qui joue également un rôle important dans la genèse de cette contrainte. Par ailleurs, dans de nombreux systèmes, la contrainte intrinsèque, due à la croissance du film, provient des défauts créés durant l'élaboration. L'exemple le plus connu est la contrainte d'épitaxie.

Dans notre travail, seule la valeur de la contrainte résiduelle calculée après mesure expérimentale a été étudiée.

II.4.2.2. Mesure des contraintes résiduelles

La méthode de détermination des contraintes est basée sur le changement de courbure du substrat après le dépôt [11]. Dans le cas d'une couche mince, la contrainte est donnée par la relation de Stoney (6) [12]:

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^{\,2}}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \qquad (6)$$

avec E_s : module d'Young du substrat, ν_s : coefficient de Poisson du substrat, e_s : épaisseur du substrat, e_f : épaisseur de la couche, R_0 : rayon de courbure du substrat avant le dépôt et R : rayon de courbure du substrat après le dépôt.

Pour le silicium <100>, on a la constante $\frac{E_s}{(1-\nu_s)} = 1{,}805.10^{11}$ N.m^{-2}.

Le signe + indique une contrainte extensive : le film tend à se contracter, adoptant ainsi une forme concave. Le signe – montre une contrainte compressive : le film adopte une forme convexe. Les sens correspondants de la courbure du substrat sont indiqués sur la figure 9.

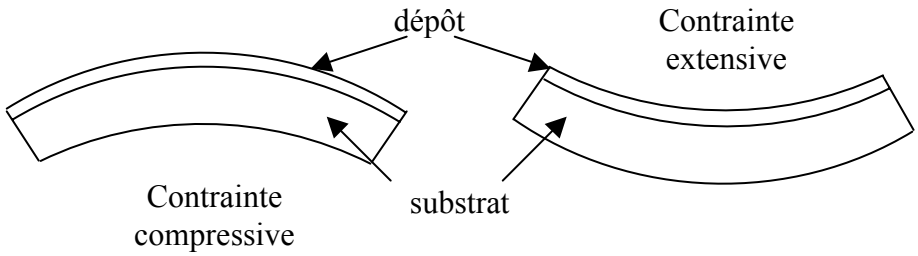


Figure 9 : Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte dans le film

La valeur du rayon de courbure R, est obtenue en balayant la surface du film par le stylet.

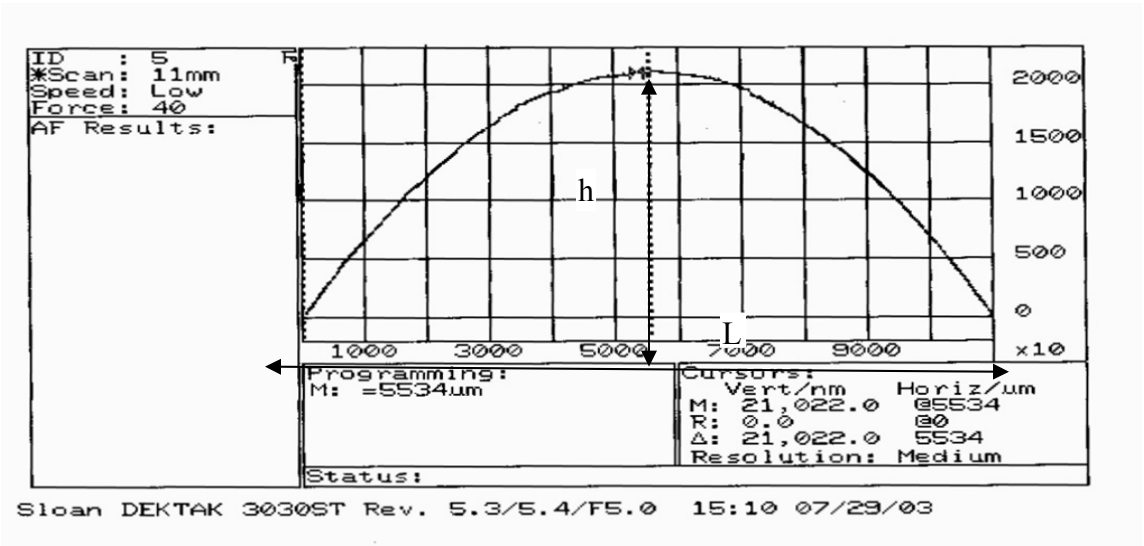


Figure 10 : Mesure de contrainte par profilométrie

Un calcul trigonométrique simple permet à partir de la flèche h et la corde L (figure 10) de déterminer R par la relation (7) [13]:

$$R=L^2/8h \tag{7}$$

Afin de minimiser l'erreur sur la mesure, les rayons de courbure des médianes et des diagonales sont mesurés puis une moyenne des quatre contraintes déduites sera la contrainte (supposée isotrope) de la couche.

II.5. Interférométrie [14]

Pour la mesure des contraintes résiduelles, la courbure des films peut aussi être mesurée par interférométrie. Cette méthode de mesure du rayon de courbure est connue sous plusieurs appellations : méthode des anneaux de Newton en hommage à celui qui en donna les premières bases, des franges d'égale épaisseur ou bien d'interférométrie optique (interférences lumineuses).

La méthode consiste à éclairer un échantillon déposé sur une lame en verre à faces parallèles sur le côté revêtu à l'aide d'une lampe à vapeur de sodium (λ = 589,3 nm) sous incidence normale. Un réseau de franges circulaires centré au point de contact naît alors entre la calotte sphérique formée par la surface de l'échantillon et la lame (Figure 11). Une frange sombre est observable à chaque fois que la distance entre la lame et la couche vérifie la relation (8) :

$$h = m\frac{\lambda}{2} \tag{8}$$

Où h, R et le diamètre de l'anneau sont reliés par la formule (9) :

$$h = R - \sqrt{\left(R^2 - \frac{d_m^2}{4}\right)} \tag{9}$$

Les franges sont observées à l'aide d'un appareil photo numérique à haute résolution et les photos sont ensuite transférées et traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images « Analysis ». Les anneaux dans la majorité des cas avaient une forme elliptique, une moyenne des quatre rayons mesurés a été calculée. Pour minimiser les erreurs de mesure, on a tracé la courbe de régression linéaire et le rayon de courbure du film produit s'exprime alors par la relation (10) :

$$R = \frac{1}{4\lambda}\frac{\Delta d_m^2}{\Delta m} \qquad (10)$$

Où m est l'indice de l'anneau.

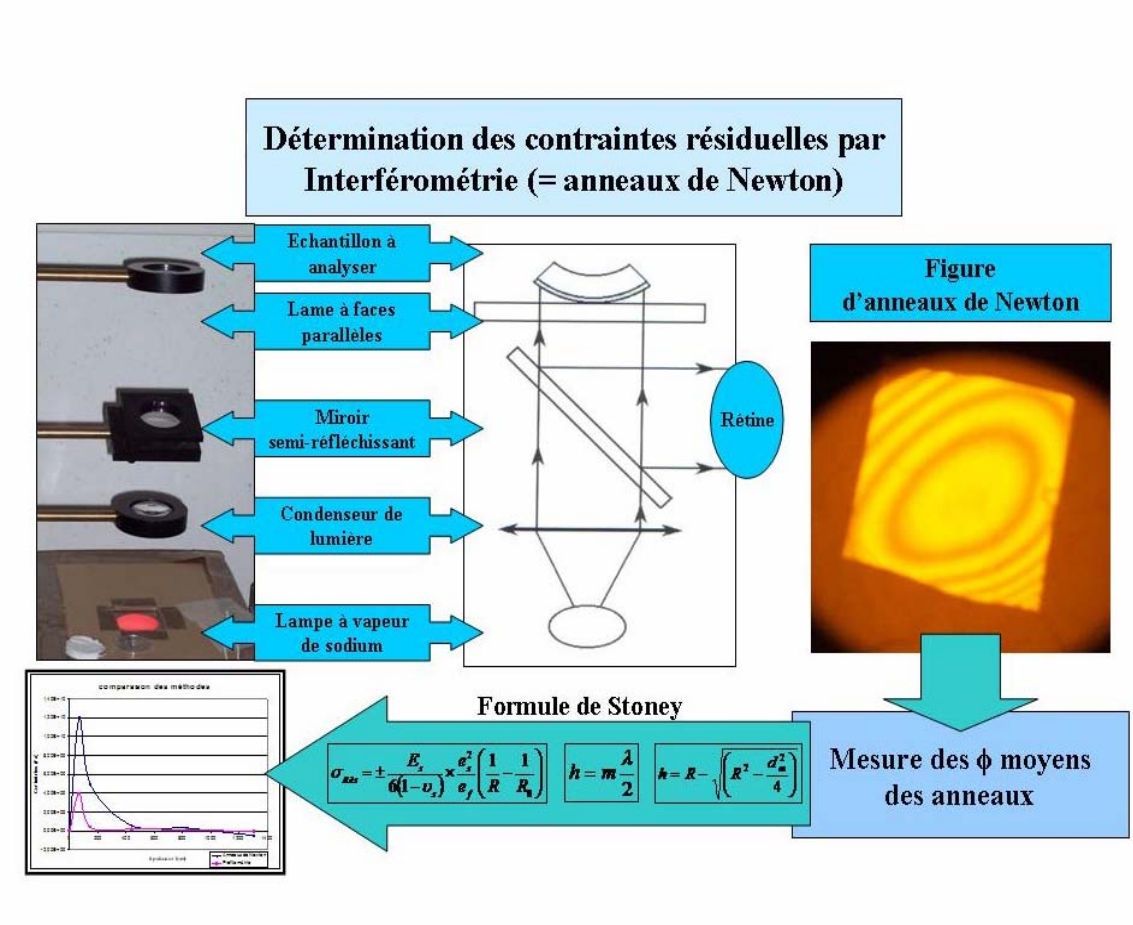

Détermination des contraintes résiduelles par Interférométrie (= anneaux de Newton)
Echantillon à analyser
Lame à faces parallèles
Miroir semi-réfléchissant
Condenseur de lumière
Lampe à vapeur de sodium
Rétine
Figure d'anneaux de Newton
Formule de Stoney
Mesure des ϕ moyens des anneaux

Figure 11 : Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton

II.6. Calotest

Le Calotest (Figure 12) de marque CSEM est un instrument largement utilisé pour analyser des revêtements dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 50 µm. Ainsi, ce dispositif rend possible l'étude des revêtements CVD ou PVD, des couches d'oxydation anodique, des surfaces traitées par pulvérisation ionique…

Figure 12 : Calotest

Le Calotest est constitué d'une bille d'acier de diamètre Ø= 12,7 mm, recouverte d'une préparation à base de diamant de granulométrie ¼ µm (Figure 13). Elle est mise en rotation sur l'échantillon à l'aide d'un moteur.

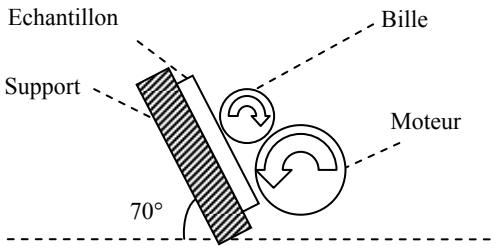


Figure 13 : Schéma de principe du Calotest

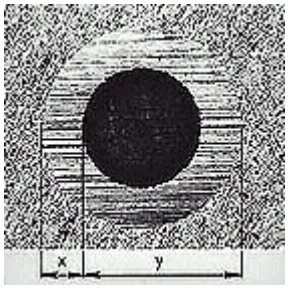


Figure 14 : Observation optique d'un cratère obtenu par Calotest

Ce dispositif permet de réaliser des cratères sur les différents types d'échantillons. Les cratères sont ensuite étudiés à l'aide d'un microscope optique muni d'un logiciel d'acquisition (Figure 14) [15].

En mesurant les paramètres x et y, l'épaisseur de la couche t peut être calculée par une simple application mathématique (11) :

$$t = \frac{xy}{2R} \tag{11}$$

avec : R rayon de la bille (6,35 mm).

De plus, ce test d'abrasion sphérique permet de déterminer le volume d'usure V_c d'une couche défini par la relation (12) :

$$V_c = \frac{\pi\left(\frac{x+y}{2}\right)^4}{64R} \tag{12}$$

II.7. Test d'usinage du bois

II.7.1. Le déroulage

A l'inverse de la majorité des procédés d'usinage où l'on cherche à éliminer le plus rapidement possible de la matière en copeaux ou en sciures afin d'obtenir une pièce finie, le déroulage est un processus de première transformation du bois sans enlèvement de copeaux.

Détachés du billon (tronçon de tronc d'arbre) en feuilles de différentes épaisseurs mais généralement constantes selon les besoins de l'utilisateur, les placages constituent le produit final qui retient toute l'attention de l'opérateur. Ils sont utilisés comme éléments de base pour la réalisation d'une multitude de produits et matériaux (panneaux de contreplaqués, emballages légers, matériaux lamellés, …).

Le procédé de déroulage (Figure 15) consiste à développer une grume -de forme naturellement cylindrique- autour d'un axe passant par son noyau et dans le sens des fibres en coupon continu.

L'outil appelé 'couteau' fait toute la longueur du billon et décrit un mouvement d'avance perpendiculaire à l'axe longitudinal. Bien souvent en industrie, l'outil en plus de son mouvement d'avance, est également animé d'un mouvement de rotation de faible amplitude autour d'un axe passant par son arête de coupe afin de maintenir des conditions de coupe (angle de dépouille et d'attaque) optimales.

Ainsi, l'ensemble doit répondre à deux paramètres devant être constants durant toute la durée de l'opération:

- pas de la spirale = e (épaisseur du placage déroulé)
- rotation = 360° (un tour complet du billon)

Pour être géométriquement précis, la spirale exige une parfaite synchronisation entre ces deux paramètres, pas et rotation [16].

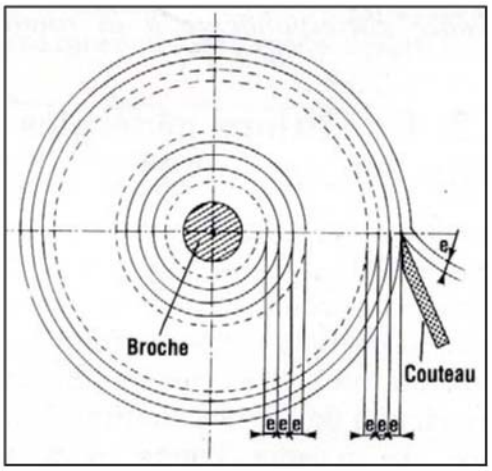


Figure 15 : Principe du déroulage [16]

Par ailleurs et comme toute opération d'usinage, il présente des avantages et des inconvénients qui peuvent être résumés comme suit:

Avantages

- passage très aisé du bois brut (bois rond) au produit fini (placage),
- fabrication de feuilles de bois jusqu'à 5 mm d'épaisseur en grande dimension,
- bon rendement de matière (pas de copeaux ni de sciures),
- exploitation d'arbres de faibles diamètre ou de bois d'éclaircie.

Inconvénients

- épaisseur de feuilles limitées à 5 mm,
- utilisation d'installation lourdes et coûteuses à l'achat (mais durable),
- nécessité pour certaines essences de bois de traitements hygrothermiques (étuvage).

II.7.2. Usinage avec une microdérouleuse instrumentée

Afin d'évaluer l'amélioration du comportement des outils par la modification de leur surface en contact avec le bois et avant de réaliser des tests en industrie avec des outils optimaux, nous avons effectué des tests d'usure en laboratoire.

A cet effet, une microdérouleuse instrumentée a été utilisée (Figure 16). Cet appareillage a été construit durant le travail de mémoire CNAM de Butaud [17] et la thèse de Decès-Petit [18] en s'inspirant en partie des travaux réalisés par Thibault [19,20].

En utilisant des couteaux et billons de faibles dimensions, ce dispositif reproduit fidèlement le processus de déroulage. Le choix d'étudier le déroulage sur des rondelles de petites largeurs s'explique principalement par la possibilité d'analyser de manière élémentaire les phénomènes qui apparaissent sur les outils industriels, mais aussi à cause de l'opportunité de préparer un plus grand nombre d'échantillons

prélevés dans la même grume. Ainsi nous pouvons limiter l'effet de la variabilité des caractéristiques mécaniques du bois.

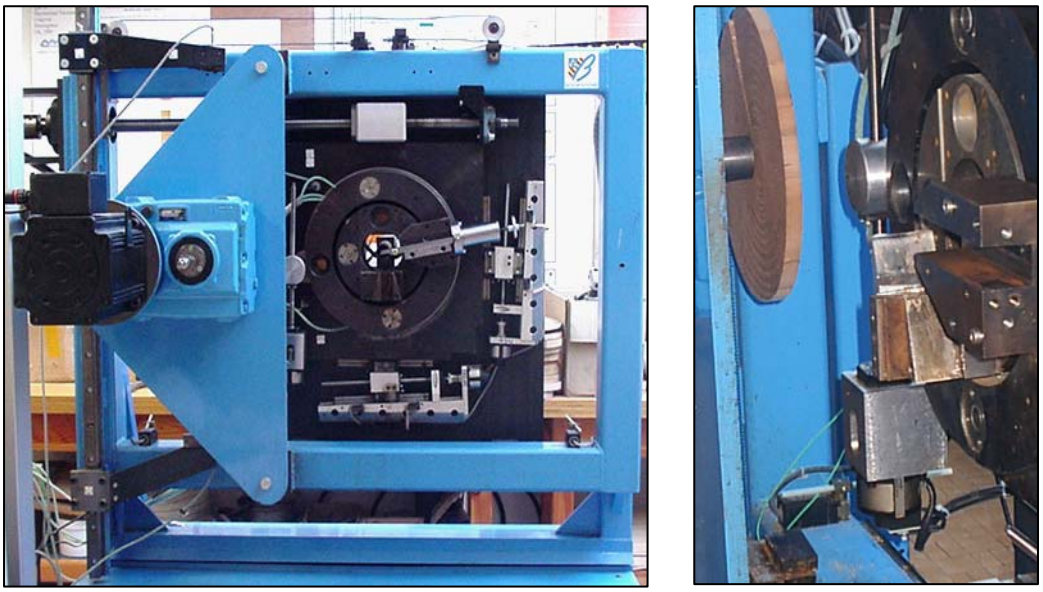


Figure 16 : Microdérouleuse de l'ENSAM de Cluny

Cette machine permet de mesurer les efforts de coupe tangentiel $\vec{X}_c$ et radial $\vec{Y}_c$ et donc d'en déduire par calcul l'effort de coupe $\vec{F}_c$. On a également la possibilité de mesurer le coefficient de frottement outil/matière et les déplacements du plan de coupe. En effet, en cours de déroulage, un patin de frottement en acier (revêtu ou non) vient s'appuyer de manière élastique avec une force normale F_N contre la rondelle de bois. Grâce à un capteur piézoélectrique positionné en-dessous du patin, on mesure la force de frottement F_T. Le patin de frottement s'appuyant contre le bois ¼ de tour après que sa surface ait été rafraîchie par l'usinage, la surface du bois conserve donc les mêmes caractéristiques que celles de la surface de contact de la lame. L'erreur totale de mesure a été évaluée en-dessous de 2%.

Les traitements testés grâce à ce dispositif sont : les revêtements durs TiN, CrN, DLC, la nitruration ionique et les traitements duplex (monocouche de CrN + nitruration ionique).

II.7.2.1. Géométrie des outils de coupe et matériaux usinés

Les outils que nous avons utilisés sont du type 'monobloc'. La géométrie est représentée sur la figure 17. Avant dépôt, tous les outils ont été polis au papier abrasif (SiC Φ 800) afin de leur conférer une rugosité de surface proche de celle des couteaux de déroulage industriel après affûtage. Dans la majorité des cas, le revêtement a été appliqué sur les deux faces de l'outil (face d'attaque et face de dépouille) avec une épaisseur de 1 à 3µm. Des tests ont été également menés avec des outils revêtus sur une face, généralement la plus sollicitée lors de la coupe (face en contact avec le copeau, « face d'attaque »).

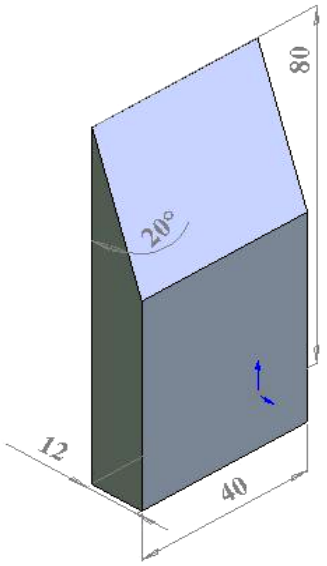


Figure 17 : Géométrie d'un outil de microdéroulage

Il faut signaler que l'outil est positionné inversement sur notre machine d'expérimentation. En effet, en déroulage traditionnel la face en contact du copeau est bien la face plane alors que dans le cas de la microdérouleuse, cette dernière est en contact avec la rondelle pour des raisons d'encombrement de la machine.

En ce qui concerne le matériau usiné, une grande partie de nos essais a été réalisée sur du hêtre « *Fagus silvatica* ».

Notre choix d'utiliser du hêtre est principalement basé sur le fait que c'est une essence avec une structure homogène et très déroulée en Europe. Son utilisation constitue ainsi une excellente référence en ce qui concerne la contribution des traitements de surface dans cette technologie. Des rondelles homogènes, sans nœuds de 20 mm d'épaisseur et de 400 à 500 mm de diamètre ont été utilisées pour cet effet. Ces rondelles ont été maintenues immergées dans une eau à température ambiante. L'eau fut changée régulièrement afin d'éviter la dégradation des bois par effets chimiques.

Le MDF a été également utilisé. C'est un dérivé du bois (bois fragmenté et reconstitué en panneaux), non déroulable mais très utilisé en seconde transformation. Selon les essences et la provenance des bois, le MDF peut être plus ou moins abrasif (présence de minéraux tels que la silice). Il est à noter qu'il est souvent plus abrasif que le bois massif.

La figure 18 montre des rondelles de MDF utilisées. Leur épaisseur ainsi que leur diamètre étaient respectivement de 6 mm et de 400 à 500 mm.

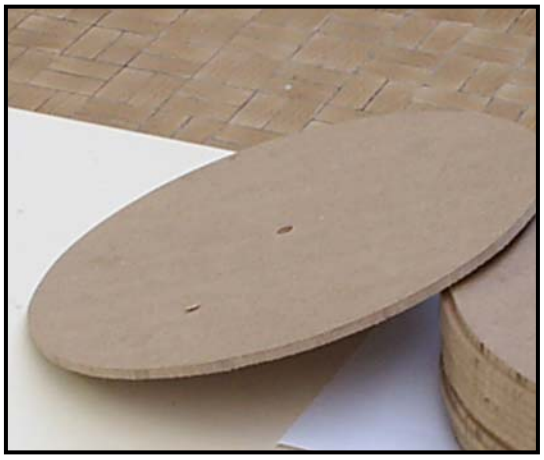


Figure 18 : Rondelles de MDF

II.7.2.2. Conditions de coupe

Les conditions de coupe utilisées pour les deux matériaux usinés sont résumées dans le Tableau 3. Pour le MDF, ces conditions ont été choisies de façon à conférer à l'ensemble outil/bois une relative stabilité.

	Vitesse linéaire (m/s)	**Epaisseur de copeau ($1/10^{ème}$ mm)**	**Angle de dépouille (°)**
Hêtre	1	3-10	1
MDF	0,5	6	3

Tableau 3 : Conditions de coupe

II.7.2.3. Évaluation de l'usure des outils

Le recul de l'arête, autrement dit la modification de la géométrie de l'arête de coupe a été choisi comme critère de l'usure de l'outil (Figure 19).

Grâce à la faible taille des outils, l'observation sur la face de dépouille (face plane) a été réalisée à l'aide d'un microscope optique. La démarche consiste à prendre une valeur moyenne à partir de 50 points de mesure pris tous les 350 µm, le point zéro de la mesure est pris sur la partie de l'arête de coupe de l'outil non soumise à l'usinage.

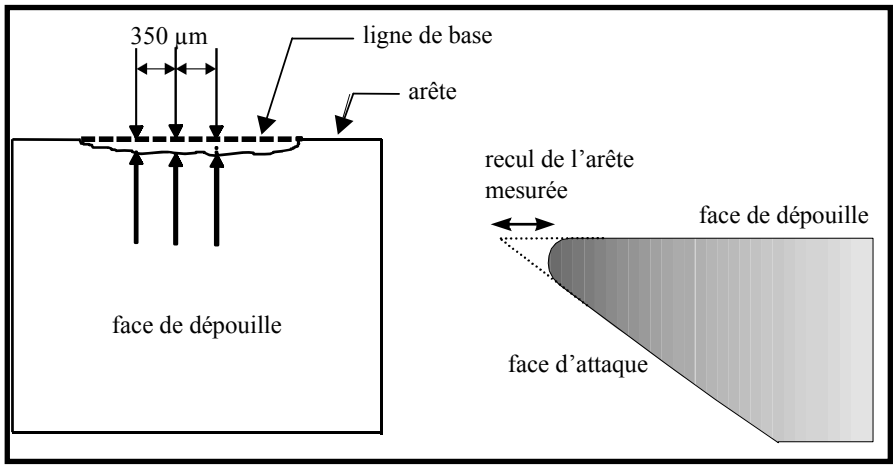


Figure 19 : Mesure du recul de l'arête d'un couteau de déroulage

L'observation est réalisée sur un microscope optique OLYMPUS Vanox-AH2. La mesure de l'usure de la lame s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel d'acquisition avec une précision de 0,5 mm et pour un grandissement de 590 fois, ce qui donne une erreur de mesure de l'ordre du micron.

II.8. Sonde de LANGMUIR

Les décharges dans les gaz ont pour effet de produire un certain nombre d'électrons, d'ions, d'atomes et de molécules excités formant ce qu'il est convenu d'appeler un plasma. C'est-à-dire un certain nombre de particules caractérisées chacune par une densité N_i et une température T_i.

Il est fondamental pour l'utilisateur de connaître ces paramètres qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs selon le type de décharge.

L'emploi de sondes électrostatiques est une des principales méthodes de mesure des paramètres d'un plasma (potentiel plasma, potentiel flottant, densité électronique, température électronique et distribution en énergie des électrons). Cette technique a été développée en 1924 par Langmuir.

Une sonde de Langmuir est constituée d'une électrode métallique de petite dimension de forme cylindrique, plane ou sphérique (habituellement c'est un fil de tungstène) et d'une partie isolante servant essentiellement de support. La sonde introduite au sein d'un plasma est connectée à une alimentation dont on peut faire varier la tension et ainsi porter l'électrode à des potentiels négatifs et positifs par rapport au potentiel du plasma. Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 20.

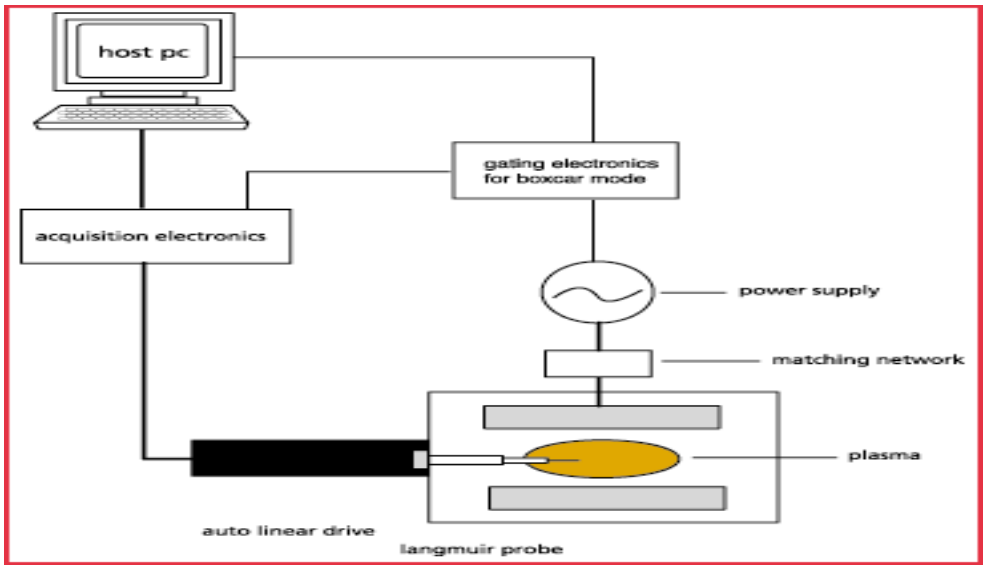


Figure 20 : Dispositif de mesure par sonde de Langmuir

La mesure de l'intensité du courant parcourant le circuit ainsi réalisé permet d'obtenir des informations sur l'état physique du plasma considéré. Une spécificité intéressante de plasmas réside dans le fait que, dans la plupart des conditions expérimentales, la perturbation causée par la sonde est locale et a peu d'effet sur les grandeurs mesurées.

La théorie classique des sondes électrostatiques repose sur les hypothèses suivantes [21] :

- il n'y a pas de collision dans la gaine,
- les dimensions de la sonde sont petites devant les libres parcours moyens et devant les dimensions du plasma,
- la sonde capte ou neutralise toutes les particules chargées qui arrivent à sa surface,
- le plasma est stationnaire, macroscopiquement neutre et équipotentiel au voisinage de la sonde,
- la fonction de distribution des électrons est isotrope,
- le courant collecté par la sonde est négligeable devant le courant principal de la décharge.

II.8.1. La sonde [22]

La sonde de Langmuir est constituée d'un fil de tungstène de 10 mm de longueur et de 0,19 mm de rayon, enfilé au travers d'un tube en alumine (Figure 21). Elle est positionnée au milieu de l'enceinte à 20 mm du porte-substrat et à 60 mm de la cathode avec la possibilité de déplacements verticaux suivant le rayon du porte-substrat, ces déplacements se font par une commande linéaire automatique (auto linear drive).

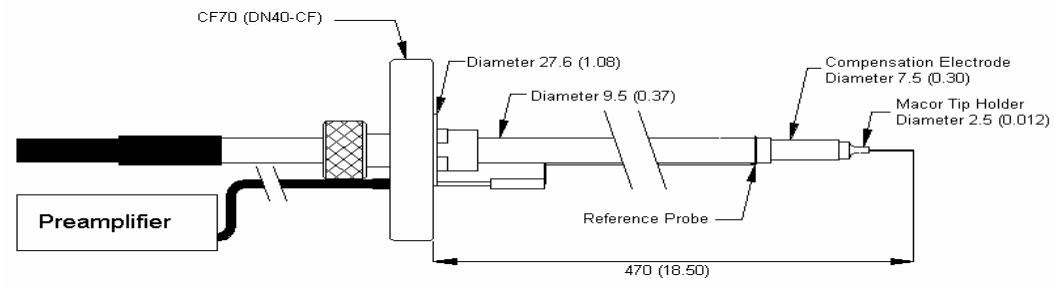


Figure 21 : Schéma de la sonde utilisée (Unités : mm (pouces))

En plus de la sonde et de la commande linéaire automatique, il y a le système de mesure semi-automatique (Figure 22) qui est constitué :

- d'un ordinateur pour les différents paramètres de mesure et aussi pour l'enregistrement des courbes,
- de l'électronique d'acquisition, qui fait le lien entre la sonde et l'ordinateur.

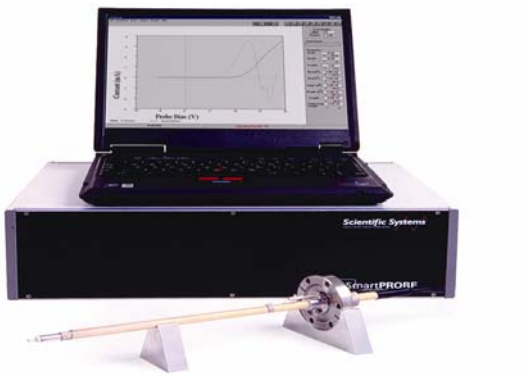
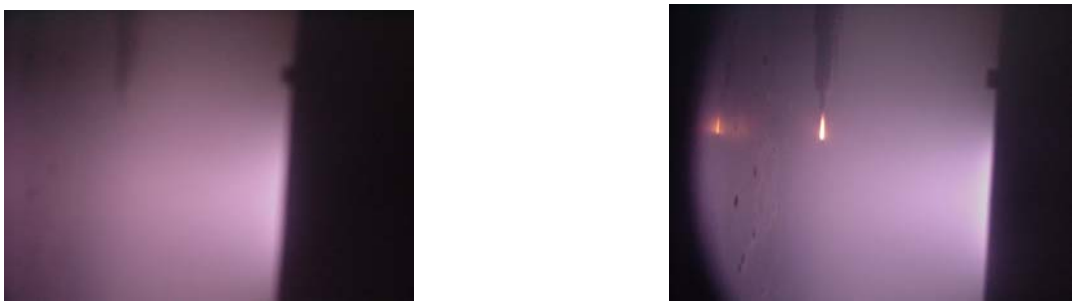


Figure 22 : Système du diagnostic du plasma (la sonde + l'électronique d'acquisition + l'ordinateur).

Le système de nettoyage [22] :

Durant un dépôt, la pulvérisation de la cible va provoquer la formation d'une couche mince sur le fil de tungstène de la sonde, ce qui peut fausser les mesures. La formation de cette couche va provoquer un fort changement du signal. Pour éviter ce problème la durée totale d'une mesure sera minimisée (une mesure par point dans le plasma). D'autre part un nettoyage périodique se fait après quelques mesures dans un plasma d'Argon (à 250 W et 3,8 μbar) en polarisant la sonde à un potentiel fortement positif pour qu'un courant élevé la traverse (la température élevée à laquelle est portée la sonde (en général portée au rouge, figure 23.B.) permet l'évaporation des dépôts), soit par un potentiel négatif et dans ce cas la couche formée sur le fil de la sonde va être pulvérisée par le bombardement des ions argon.



(A) Avant et après le nettoyage ***(B) Pendant le nettoyage***

Figure 23 : Nettoyage de la sonde

Principe de mesure :

La mesure par sonde de Langmuir revient à révéler le courant collecté à la sonde en fonction de la tension qui lui est appliquée. On obtient ainsi ce que l'on appelle une *caractéristique courant-tension* (I/V) ou plus simplement *caractéristique.*

Le dispositif utilisé pour réaliser une mesure par sonde de Langmuir comporte une alimentation réglable disposée entre la sonde et l'électrode de référence, habituellement connectée à la terre. Un ampèremètre et un voltmètre permettent de relever la caractéristique de sonde I/V.

L'allure générale d'une caractéristique est représentée sur la figure 24.

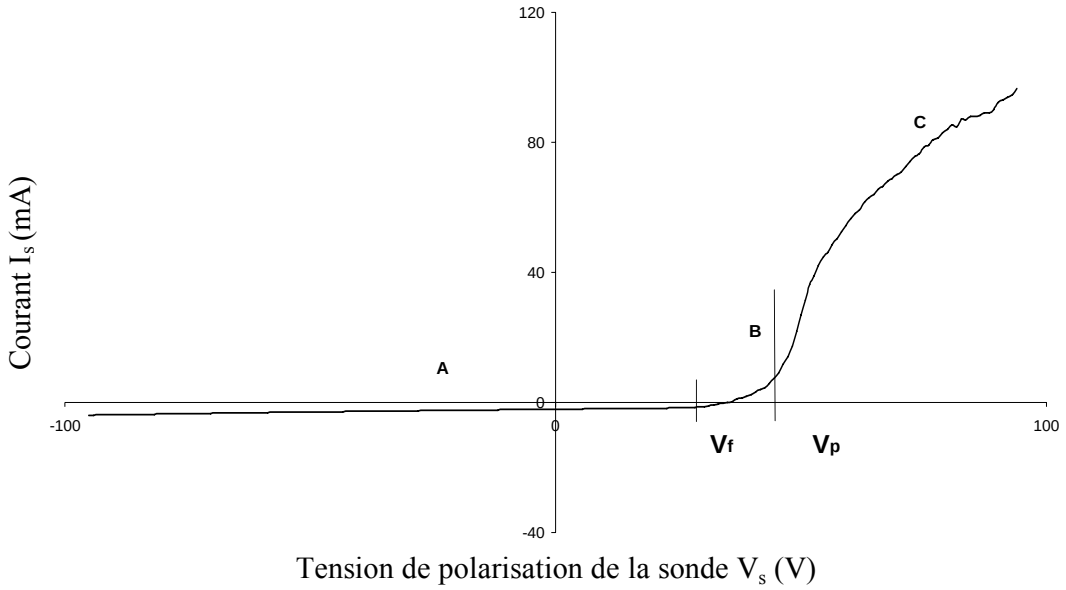


Figure 24 : Caractéristique de sonde

La caractéristique de sonde présente deux points particuliers : le potentiel flottant et le potentiel plasma. Le potentiel flottant est le potentiel auquel se fixe un objet isolé plongé dans le plasma. Il est utilisé comme le potentiel de référence dans la théorie et se décompose en trois comportements distincts :

- *la région de saturation ionique (A)* : lorsque le potentiel plasma, est fortement négatif, le champ électrique qui s'établit au voisinage de la sonde repousse tous les électrons, même les plus énergétiques. Il se forme une zone de charge d'espace positive autour de la sonde appelée gaine ionique. Seuls les ions positifs sont collectés par la sonde. Le courant est purement ionique $\mathbf{I_s=I_+}$**.**

- *la région de transition (B) :* lorsque $\mathbf{V_S}$ (potentiel de la sonde) atteint la valeur $\mathbf{V_f}$ (potentiel flottant), un flux d'électrons égal au flux d'ions est collecté par la sonde, ce qui implique que le courant total est nul. Lorsque le potentiel augmente, le champ électrique n'est plus assez retardateur pour repousser tous les électrons. Le

courant électrique $\mathbf{I_e}$ n'est plus négligeable, le courant de sonde diminue $\mathbf{I_s=I_+}+\mathbf{I_e}$, (**Ie<0)**. Lorsque le potentiel devient supérieur au potentiel flottant, le courant devient alors négatif. Au point $\mathbf{V_p}$ habituellement appelé potentiel plasma, la sonde est au même potentiel que le plasma et il n'y a donc pas de champ électrique entre la sonde et le plasma. Les particules chargées atteignent alors la sonde uniquement en raison de leur agitation thermique. Comme les électrons ont une mobilité beaucoup plus importante que celle des ions, le courant collecté à la sonde est principalement un courant électronique.

- *la région de saturation électronique(C):* lorsque le potentiel de la sonde est supérieur au potentiel plasma, il se produit le phénomène inverse à celui qui se passe dans la région de saturation ionique. Le champ électrique autour de la sonde repousse alors tous les ions. Il se forme une gaine électronique. Le courant est purement électronique $\mathbf{I_s=I_e}$.

La différence en amplitude et en forme entre la zone de saturation ionique et la zone de saturation électronique est due à la différence de mobilité et de masse entre électrons et ions.

II.8.2. Théorie de Langmuir –conditions d'utilisation et expressions des courants

La théorie de Langmuir qui permet de déterminer les caractéristiques électriques du plasma à partir de l'expression des courants de la caractéristique théorique de sonde présuppose certaines hypothèses concernant le plasma [21] :

- la neutralité du plasma : $n_e= n_+$,
- la pression est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de collisions dans la gaine,
- les porteurs de charges sont entièrement neutralisés sur la sonde,
- aucune charge n'est émise ou réfléchie de la sonde. Le matériau constituant la sonde doit avoir un faible coefficient d'émission secondaire, avoir une température

de fusion élevée, être résistant à la pulvérisation ionique ou électronique et être résistant aux attaques chimiques dans le cas de plasma réactif,

- la perturbation apportée par la sonde est limitée à une gaine de charge d'espace autour de la sonde. L'épaisseur de cette gaine (quelques longueurs de Debye) est petite devant les dimensions de la sonde : $\lambda_d << r_s$ (rayon de la sonde),
- les effets de gaine entourant le support de la sonde sont considérés comme négligeables,
- la distribution énergétique des électrons et des ions est de type Maxwellienne,
- $l/r_s > 10$ pour assurer une géométrie de gaine cylindrique pendant les mesures (l est la longueur de la sonde).

Dans ces conditions, la théorie de Langmuir donne les expressions du courant pour une sonde cylindrique de rayon r_s et longueur l :

- Courant électronique dans la zone de sélection :

$$I_e = 2\pi r_s l e \frac{n_e}{4}\sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m}}\exp\left(\frac{e(V-V_p)}{KT_e}\right) \tag{13}$$

- Courant électronique dans la zone de saturation :

$$I_e = 4\pi r_s l e n_e \sqrt{\frac{KT_e}{2\pi^2 m}}\sqrt{\left(1+\frac{e(V-V_p)}{KT_e}\right)} \tag{14}$$

- Courant ionique dans la zone de saturation :

$$I_+ = -4\pi r_s l e n_+ \sqrt{\frac{KT_e}{2\pi^2 M_+}}\sqrt{\left(1-\frac{e(V-V_p)}{KT_e}\right)} \tag{15}$$

- Courant ionique dans la zone de forte saturation :

$$I_+ = -2\pi r_s l e n_+ \sqrt{\frac{2}{M_+}}\frac{e^{\frac{2}{3}}}{\pi}\sqrt{V_p - V} \tag{16}$$

II.8.3. Détermination des paramètres du plasma [21,22]

Il y a deux méthodes de mesure disponibles, repérées à partir de la caractéristique I-V mesurée pour calculer le potentiel plasma V_p, le potentiel flottant V_f, la température électronique kT_e , la densité électronique N_e et la longueur de debye λ_D. Ces deux méthodes sont la dérivée seconde ($d^2I/dV^2=0$) et l'intersection des pentes.

a. La dérivée seconde :

-*Le potentiel flottant*, V_f **:** c'est le potentiel correspondant à un courant nul. Il est déterminé par le passage par zéro de la caractéristique,

-*Le potentiel plasma,* **V_p :** c'est le point d'inflexion de la caractéristique de sonde qui est déterminé par le passage par zéro de sa dérivée seconde ($d^2I/dV^2=0$) (Figure 25),

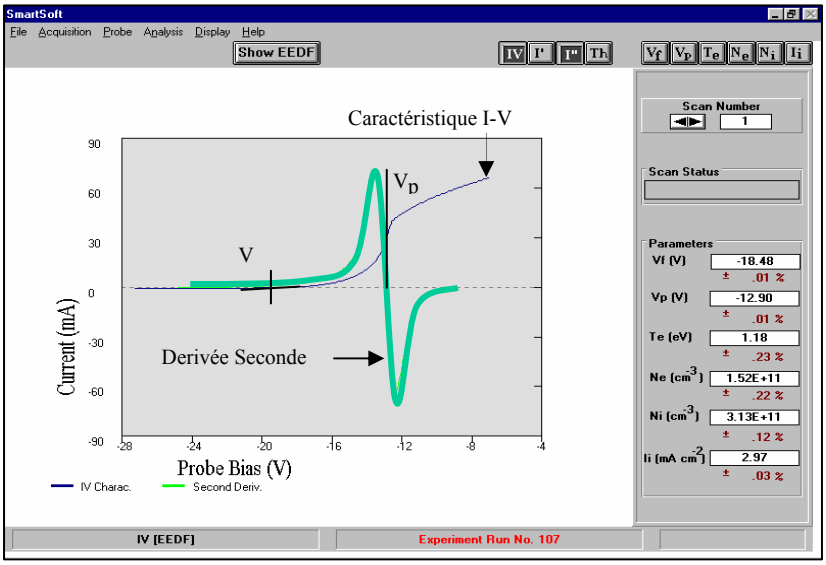


Figure 25 : Dérivée seconde de la caractéristique d'I-V

-*La température électronique,* **kT_e :** la température électronique est calculée par la division du courant mesuré au potentiel plasma I(Vp) sur l'intégrale de la courbe de caractéristique de sonde de V_f à V_p selon l'équation (17) :

$$\frac{I_e(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I_e(V)dv} = \frac{1}{kT_e} \tag{17}$$

-Les densités électronique et ionique (N_e, N_+) **:** la densité électronique est déterminée à partir de la température électronique et du courant de sonde au potentiel plasma, par les équations (18) et (19) :

$$I_e(V_p) = 2\pi r_s l e n_e \sqrt{\frac{KT_e}{2\pi m}} \tag{18}$$

Donc $$n_e = \frac{I_e(V_p)}{A_p}\left(\frac{2\pi m_e}{e^2 kT_e}\right)^{1/2} \tag{19}$$

où $A_p = 2\pi rs$, l est la surface de la sonde, m_e est la masse d'électron et e la charge électronique.

La densité électronique peut être déterminée également grâce à la courbe $I_e^2(V_s)$ dans la région de saturation électronique ($V_s >> V_p$). En effet, le carré du courant électronique dans cette région est une fonction linéaire du potentiel (20) :

$$I_e^2 = (2\pi r_s l e n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}})^2 \frac{e(V - V_p)}{2\pi m} \tag{20}$$

A partir de la pente de la courbe $I_e^2(V_s)$ on déduit la densité électronique (21):

$$n_e = \left(\frac{\pi^2 mp}{2e^3 (2\pi r_s l)^2}\right)^{1/2} \tag{21}$$

La densité ionique est déterminée par la même méthode pour la branche de forte saturation ionique (22):

$$n_+ = \left(\frac{\pi^2 M_+ p}{2e^3 (2\pi r_s l\ )^2} \right)^{1/2} \tag{22}$$

-*la longueur de Debye* λ_D : la gaine négative qui se développe autour de la sonde a une longueur définie comme la longueur de Debye qui est calculée à partir de la température électronique en utilisant l'équation (23) :

$$\lambda_d = (\varepsilon_0 kT_e / e^2 n_e)^{1/2} \tag{23}$$

Le plasma est un gaz conducteur (à la différence des gaz proprement dits), mais globalement électriquement neutre. Dans ce « globalement », il faut comprendre que l'on s'intéresse à une somme statistique des charges (positive pour le noyau, négative pour les électrons). Si on regarde localement, cette neutralité n'est pas garantie. C'est là qu'intervient la longueur de Debye : si on considère un point dans le plasma, on peut décrire une sphère dans laquelle on va trouver suffisamment d'éléments pour assurer la neutralité. Le rayon de cette sphère est la longueur de Debye : cette longueur dépend de la nature du (ou des) gaz, du taux d'ionisation, de la pression, de la température… Dans l'espace, où la densité de particules est très faible (on est très proche du vide), la longueur de Debye peut se révéler de plusieurs mètres.

La longueur de Debye est la distance caractéristique d'écrantage d'une perturbation électrostatique par plasma. Une charge q dans le plasma est entourée de charges de signe opposé qui tendent à neutraliser son champ coulombien : c'est l'effet d'écran de Debye. Il est effectif à partir de la longueur de Debye caractéristique. Une particule chargée est en interaction avec un nombre limité d'autres particules chargées. La neutralité électrique n'est effective que pour $1>\lambda_D$.

b. Intersection des pentes :

L'intersection des pentes est une technique alternative d'estimer V_p à partir de la courbe I-V. La partie exponentielle de la caractéristique
I-V est prolongée comme selon la figure 26 (ligne pointillée). Le courant à mesurer au-dessus du potentiel plasma (trait plein) est extrapolé de nouveau à un point où il intersecte avec la pente de la partie exponentielle de la courbe I-V. Le point d'intersection donne le potentiel plasma. La densité électronique et la température électronique sont alors calculées en utilisant les mêmes équations.

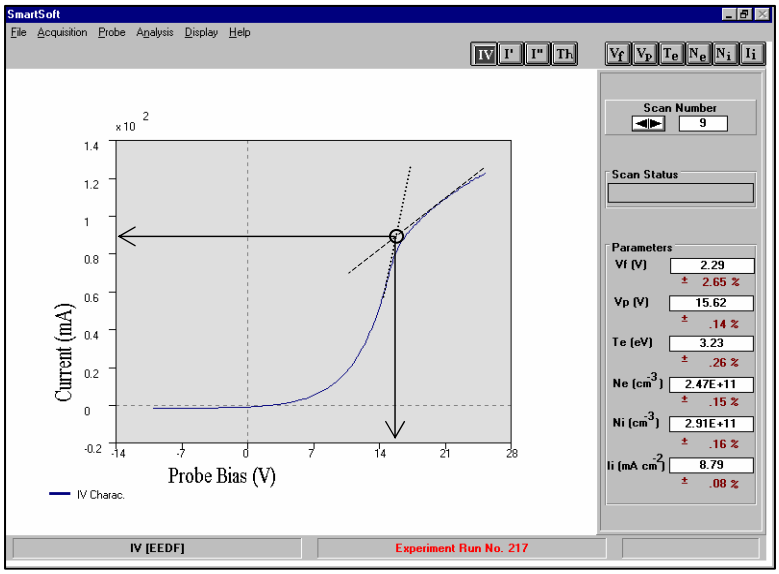


Figure 26 : Calcul du potentiel plasma par la méthode de l'intersection des pentes

Références bibliographiques

[1] Kern W., Puo-Tinen D. A., RCA rev. 31 (1970) 187

[2] Nouveau C., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Cluny, 2001.

[3] Pascallon J., Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d'Orsay, 1998

[4] Maurice F., Meny L., Tixier R., « Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage », Les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, 1978

[5] Diserens M., Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000

[6] Sarrazin P., Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 1995

[7] Cleymand franck, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1992

[8] Mikarimi, Appli. Phsic Letter 21 (1966) 2813

[9] Nix w. D., Institute of metals lecture, Standford Universtity, 1988

[10] Hutchinson j. W., Suo Z., Adv. Appl. Mech 29 (1992) 63

[11] Bosseboeuf A., Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay 1989

[12] Stoney G.G., Proc. R. Soc. (London) A82 (1909) 172

[13] Guiot E., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Cluny, 2000

[14] Mohamed abdou djouadi, Thèse de doctorat, Université de Paris sud (Orsay), 1995

[15] Gahlin R., Larsson M., Hedenquist P., Jacobson S., Hogmark S.,

[16] Fondronnier J., Guillerm J. (1979), Technologie du déroulage. Cahier du C.T.B. n°115, 64 p.

[17] Thibaut B. (1988), Le processus de coupe du bois par déroulage. Thèse de Doctorat d'Etat mention Sciences, Université Montpellier II, 367 p.

[18] Decés-Petit Cyrille, Étude des phases transitoires au cours du déroulage de bois, thèse de doctorat, ENSAM de Cluny, 1996

[19] Butaud J.-C. (1994), Conception d'une microdérouleuse instrumentée. Mémoire d'Ingénieur CNAM en mécanique industrielle, ENSAM, 76 p.

[20] Thibaut B. (1985), Conception d'un prototype de machine d'étude du déroulage. Compte rendu de fin d'étude. DGRST N° 82-6-1003.

[21] Mortet V., Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2001

[22] Manuel d'utilisateur de la sonde de Langmuir, Scientific Systems Ltd, Dublin, Ireland

Liste des figures

Figure 1 **:** Bâti de pulvérisation magnétron
Figure 2 **:** Intérieur de l'enceinte de dépôts : (a) avant modifications, (b) après modifications
Figure 3 **:** Plasma divisé
Figure 4 **:** Porte substrat
Figure 5 **:** MEB
Figure 6 **:** Famille de plans cristallins en condition de Bragg
Figure 7 **:** Profilomètre DEKTAK 3030
Figure 8 **:** Mesure de l'épaisseur au profilomètre
Figure 9 **:** Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte dans le film.
Figure 10 **:** Mesure de contrainte par profilométrie
Figure 11 **:** Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton
Figure 12 **:** Calotest
Figure 13 **:** Schéma de principe du Calotest
Figure 14 **:** Observation optique d'un cratère obtenu par Calotest
Figure 15 **:** Principe du déroulage
Figure 16 **:** Microdérouleuse de l'ENSAM de Cluny
Figure 17 **:** Géométrie d'un outil de microdéroulage
Figure 18 **:** Rondelles de MDF
Figure 19 **:** Mesure du recul de l'arête d'un couteau de déroulage
Figure 20 **:** Dispositif de mesure par sonde de Langmuir
Figure 21 **:** Schéma de la sonde utilisée (Unités : mm (pouces))
Figure 22 **:** Système du diagnostic du plasma (la sonde + l'électronique d'acquisition + l'ordinateur)
Figure 23 **:** Nettoyage de la sonde. (A) Avant et après le nettoyage (B) Pendant le nettoyage
Figure 24 **:** Caractéristique de sonde
Figure 25 **:** Dérivée seconde de la caractéristique d'I-V

***Figure 26* :** Calcul du potentiel plasma par la méthode de l'intersection des pentes

Listes des tableaux

Tableau 1 **:** Conditions de nettoyage in situ des substrats

Tableau 2 **:** Conditions de nettoyage in situ de la cible

Tableau 3 **:** Conditions de coupe

Chapitre III

Résultats et Discussions

I. Diagnostic du plasma

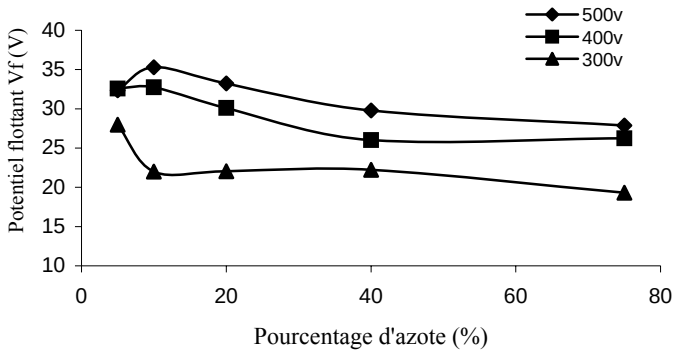
Dans cette étude, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres (tension de polarisation de la cible, pression totale du mélange $Ar+N_2$ au sein de l'enceinte, pourcentage d'azote) (pour cela la sonde a été placée au centre et parallèlement au porte-substrat) et la distance de la sonde vers le centre du porte-substrat suivant le rayon de ce dernier sur les paramètres du plasma.

I.1. Influence de la tension de polarisation appliquée à la cible

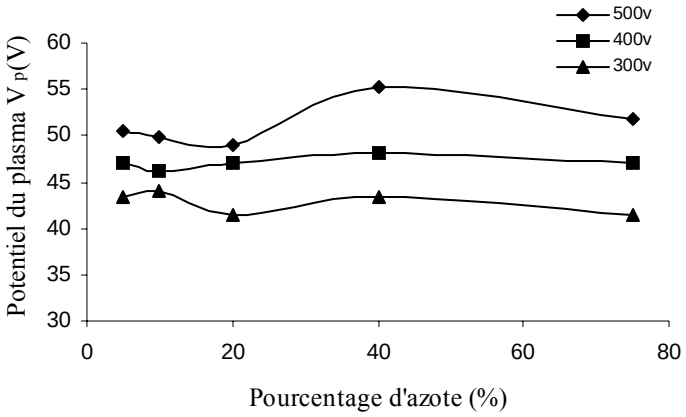
Les variations du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction du pourcentage d'azote et de la tension appliquée à la cible sont représentées sur les figures 1.A et 1.B.

En prenant en compte l'effet du taux d'azote dans la décharge, on observe une petite diminution du potentiel flottant lorsque le pourcentage d'azote augmente. Toutefois, le potentiel plasma demeure presque constant quelque soit la tension de polarisation. Si l'on considère l'effet de la tension de polarisation de la cible, on remarque que l'augmentation de cette tension est accompagnée d'une augmentation du potentiel plasma et du potentiel flottant. On remarque aussi pour les deux potentiels de plus grandes variations entre 5% et 20% d'azote.

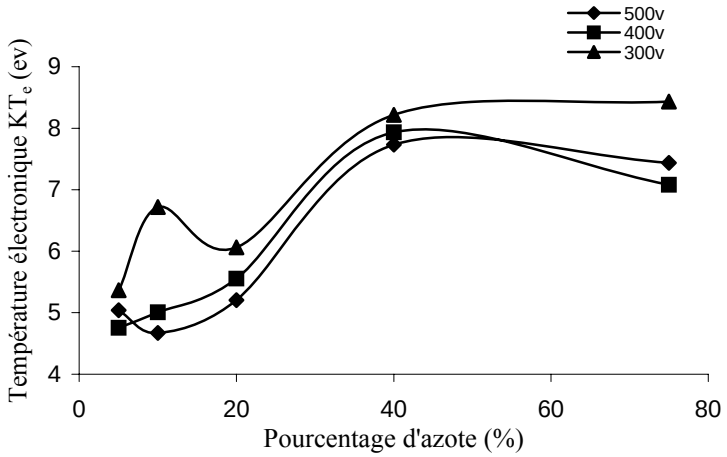
(A)



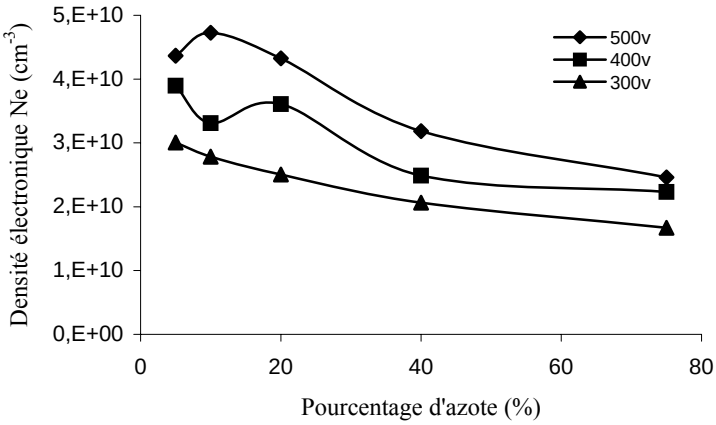
(B)


500v
400v
300v
Potentiel du plasma V_p(V)
60
55
50
45
40
35
30
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

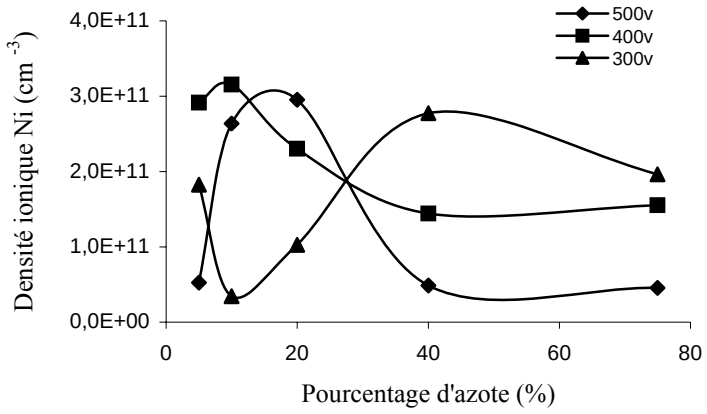
(C)


500v
400v
300v
Température électronique KT_e (ev)
9
8
7
6
5
4
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

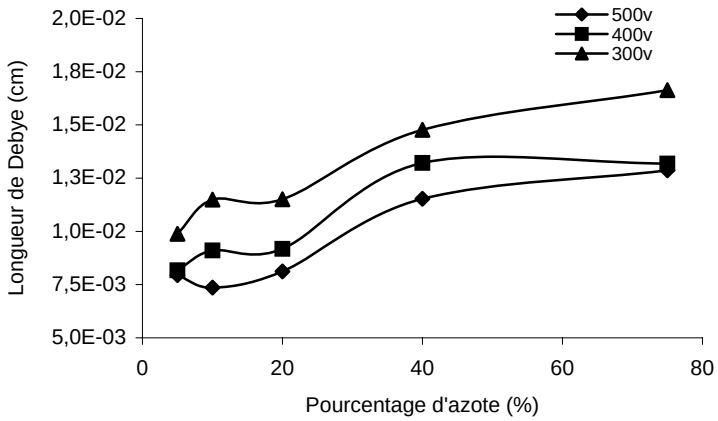
(D)


500v
400v
300v
Densité électronique Ne (cm^{-3})
5,E+10
4,E+10
3,E+10
2,E+10
1,E+10
0,E+00
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

(E)



(F)



Figures 1 : Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E) et la longueur de Debye (F) en fonction du pourcentage d'azote et de la tension de polarisation appliquée à la cible

Les variations de la température électronique et de la densité électronique en fonction du pourcentage d'azote et de la tension appliquée à la cible sont représentées sur les figures 1.C et 1.D. On remarque que la température électronique augmente brusquement avec le pourcentage d'azote jusqu'à 40%. Au-delà, elle devient quasiment constante pour une tension de polarisation de la cible de 300 volts alors qu'elle diminue légèrement pour les deux autres tensions. L'augmentation de la température électronique avec le pourcentage d'azote peut s'expliquer par la présence de métastables de l'azote : ceux-ci présentent une

énergie de l'ordre de 6 eV pouvant être transférée aux électrons. De plus, la tension de polarisation semble avoir peu d'influence sur la température électronique.

La densité électronique diminue avec la tension de polarisation de la cible, les variations étant plus importantes entre 5% et 20% d'azote. Par ailleurs, elle diminue quand le pourcentage d'azote dans le plasma augmente, cette diminution étant importante entre 5% et 40% N_2 et moins importante entre 40% et 75% N_2. Cette évolution s'explique par la présence plus importante d'argon à faibles taux d'azote donc d'un bombardement plus intense de la cible d'où plus d'électrons, tendance qui s'inverse lorsque l'on augmente le taux d'azote dans le plasma.

Comme prévu, on observe la même évolution pour la densité ionique à des tensions de 400 et 500V. Toutefois, il n'en est pas de même pour une tension de 300V où la courbe est l'inverse des deux précédentes.

La variation de la longueur de Debye en fonction du pourcentage d'azote et de la tension appliquée à la cible est représentée sur la figure 1.F. On observe une augmentation presque linéaire de la longueur de Debye lorsque le taux d'azote dans la décharge augmente ce qui signifie aussi l'augmentation de la distance caractéristique d'écrantage d'une perturbation électrostatique par un plasma. Cela signifie qu'à bas taux d'azote, l'amplitude du déplacement des électrons au cours de ces oscillations est petite à cause de la forte densité électronique, ce qui est vérifié sur la figure 1.D. On remarque aussi que la longueur de Debye diminue lorsque la tension de polarisation de la cible augmente.

I.2. Influence de la pression totale du mélange argon + azote

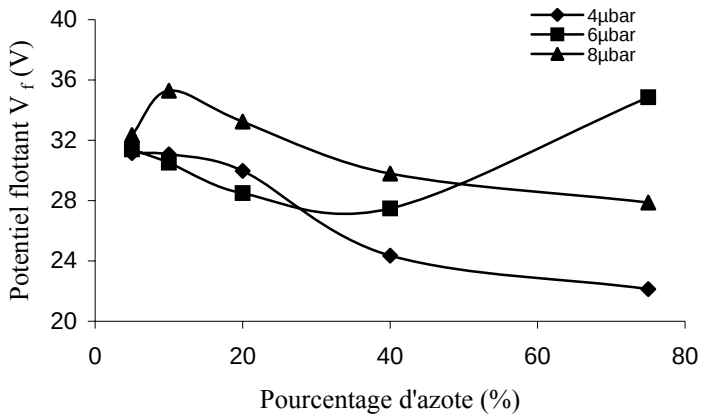
Les variations du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction du pourcentage d'azote et de la pression totale du mélange de gaz $Ar+N_2$ sont représentées sur les figures 2.A et 2.B.

On observe que le potentiel flottant, pour une pression totale de 6 µbar, ne présente pas la même allure que les deux autres pressions, c'est le même cas pour le potentiel plasma où les trois courbes ne présentent pas la même allure. Toutefois, la pression de travail ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur le potentiel plasma.

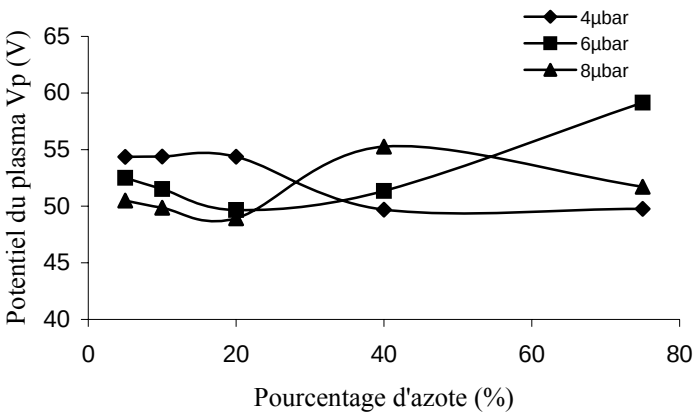
Les variations de la température électronique et de la densité électronique en fonction du pourcentage d'azote et de la pression totale du mélange de gaz sont représentées sur les figures 2.C et 2.D. On observe que la température électronique a tendance à augmenter avec le pourcentage d'azote alors que la densité électronique a tendance à diminuer avec ce dernier et ce quelque soit la pression de travail. On retrouve les résultats précédents. Tout comme lors de l'évolution des potentiels plasma et flottant, les courbes obtenues à 6µbar diffèrent de celles obtenues à 4 et 8 µbar. La pression de travail semble avoir peu d'effet sur les paramètres du plasma.

La variation de la longueur de Debye en fonction du pourcentage d'azote et de la pression totale du mélange de gaz est représentée sur la figure 2.F. On observe le même comportement de la longueur de Debye que celui observé à différents pourcentages d'azote et tensions de polarisation de la cible, sauf que l'allure de la courbe à 8 µbar diffère de celle des deux autres.

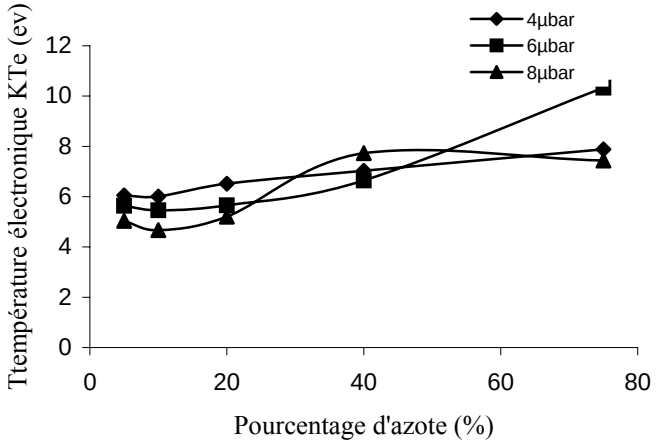
(A)



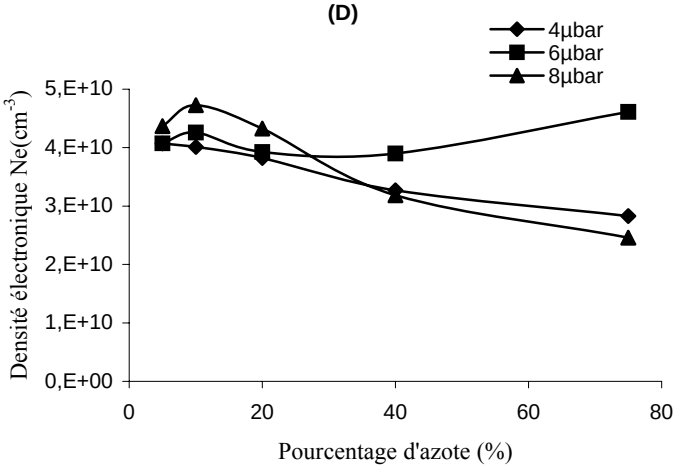
(B)


4µbar
6µbar
8µbar
Potentiel du plasma Vp (V)
65
60
55
50
45
40
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

(C)


4µbar
6µbar
8µbar
Ttempérature électronique KTe (ev)
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

(D)


4µbar
6µbar
8µbar
Densité électronique Ne(cm-3)
5,E+10
4,E+10
3,E+10
2,E+10
1,E+10
0,E+00
0
20
40
60
80
Pourcentage d'azote (%)

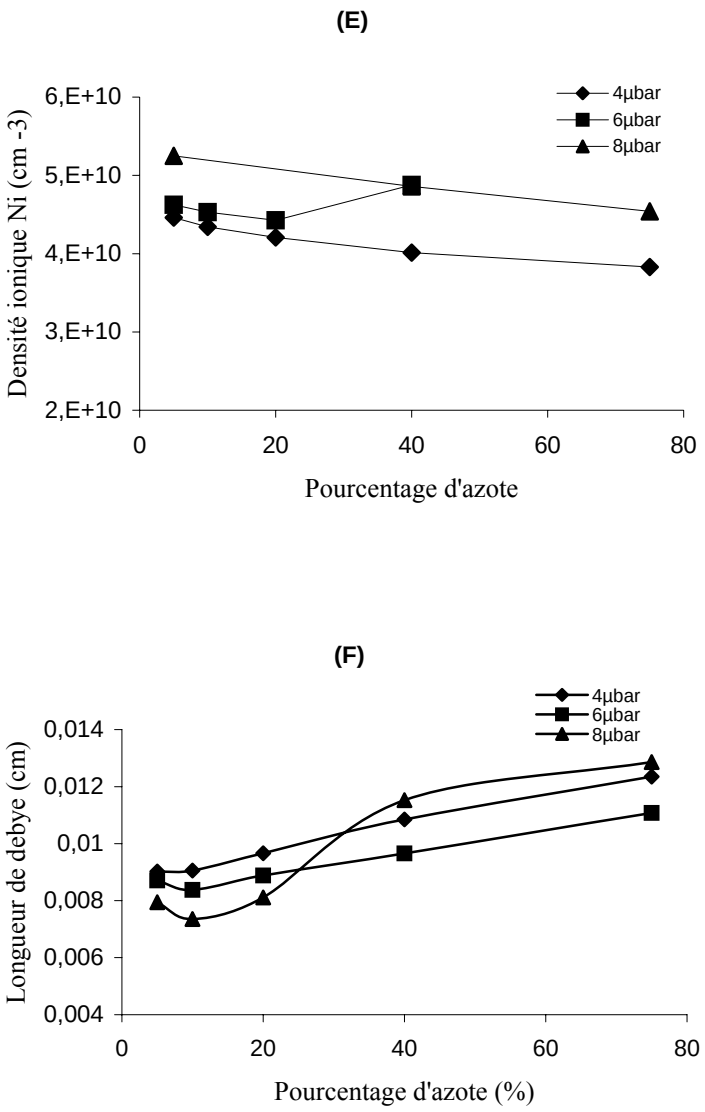


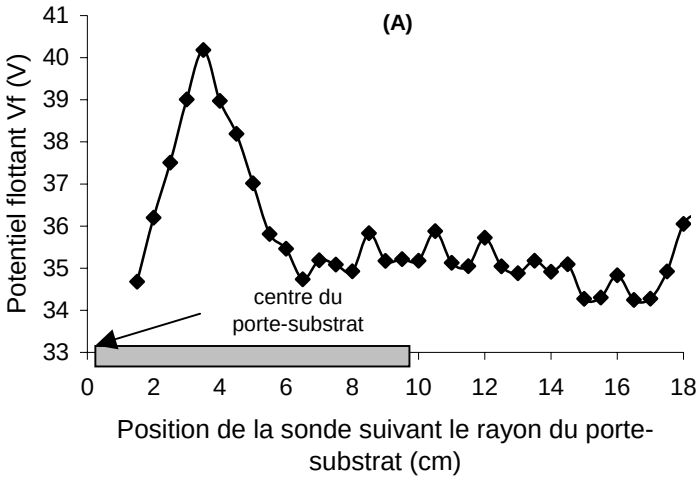
Figure 2 : Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), de la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E) et de la longueur de Debye (F) en fonction du pourcentage d'azote et de la pression totale du mélange Ar+N_2

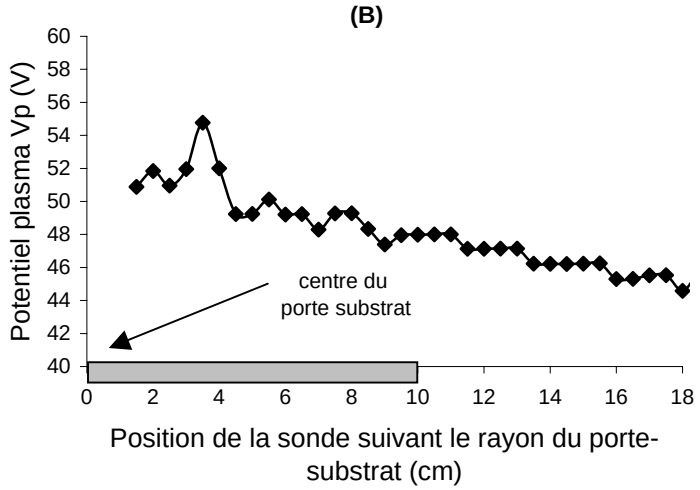
I.3. Influence de la position de la sonde sur le porte-substrat

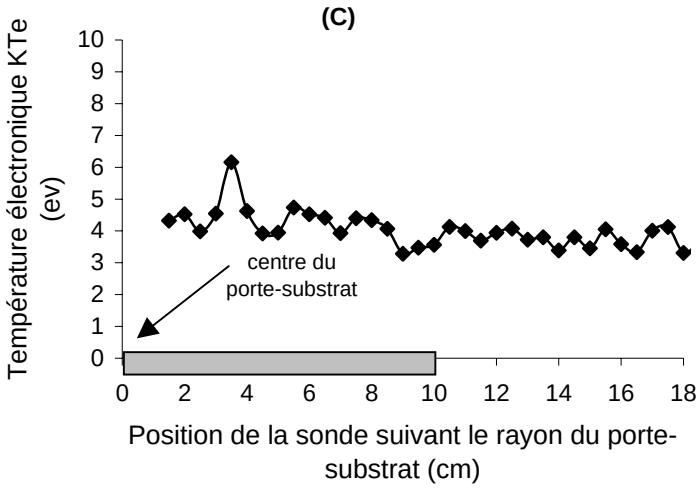
Pour ce diagnostic, tous les paramètres ont été fixés (pourcentage d'azote à 5 %, tension de polarisation appliquée à la cible de 500 V, pression totale du mélange de gaz de 8 µbar). Le but a été d'étudier l'évolution des différents paramètres du plasma en faisant varier la position de la sonde le long du rayon du porte-substrat.

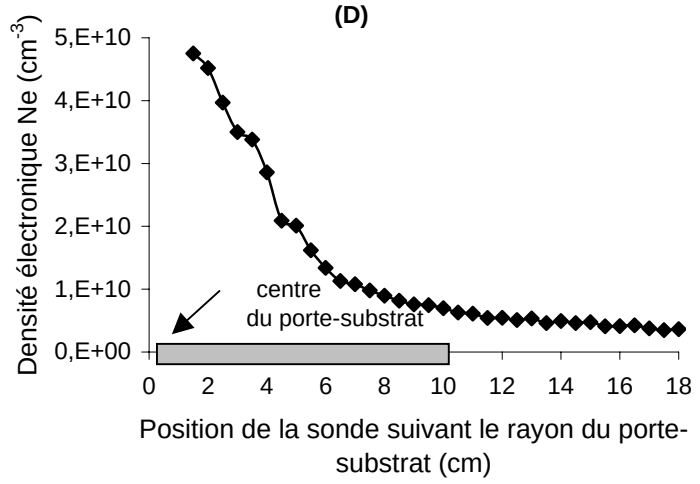
La sonde est à une distance de 20 mm du porte-substrat et de 60 mm de la cible. Le diamètre du porte-substrat fait 200 mm. On débute l'étude de l'extérieur vers le centre du porte-substrat.

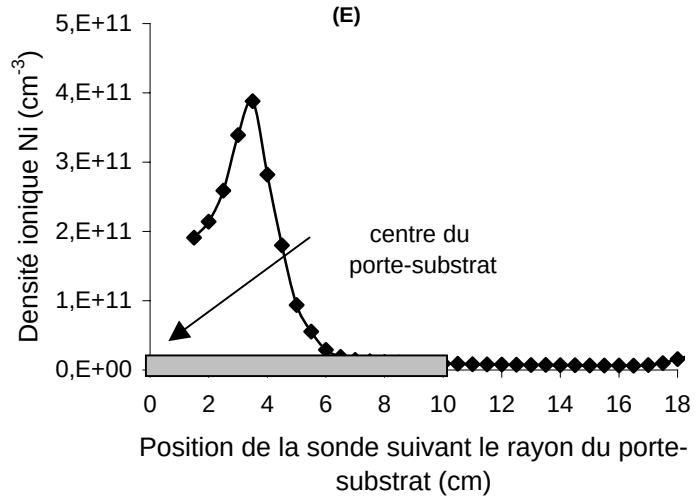
La variation du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction de la position de la sonde est représentée sur les figures 3.A et 3.B. On observe bien que plus on approche du bord du porte-substrat, plus que le potentiel flottant et le potentiel plasma augmentent légèrement, et même sur les premiers centimètres du porte-substrat.






(C)
Température électronique KTe (ev)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
centre du porte-substrat
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat (cm)


(D)
Densité électronique Ne (cm-3)
5,E+10
4,E+10
3,E+10
2,E+10
1,E+10
0,E+00
centre du porte-substrat
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat (cm)


(E)
Densité ionique Ni (cm-3)
5,E+11
4,E+11
3,E+11
2,E+11
1,E+11
0,E+00
centre du porte-substrat
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat (cm)

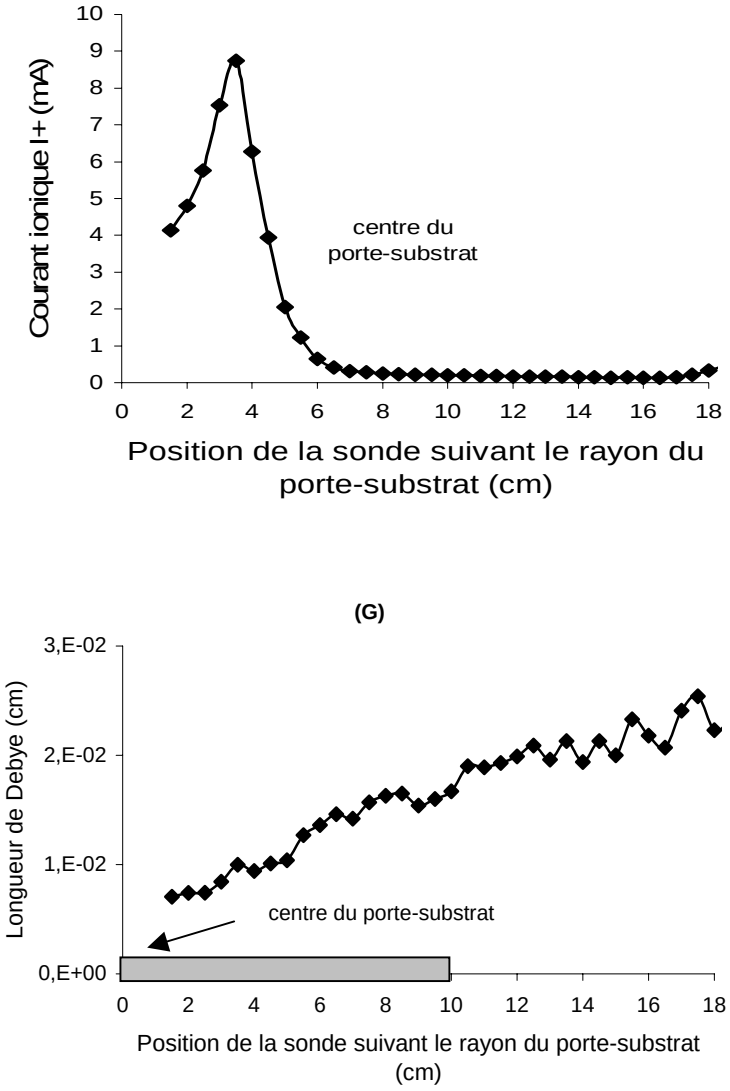


Figure 3 : Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), de la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E), du courant ionique (F) et de la longueur de Debye (G) en fonction de la position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat

Lorsque la sonde arrive à 60 mm du centre du porte-substrat, le potentiel flottant augmente rapidement de 35 à 40 V (à une distance de 35 mm du centre) puis diminue à 34 V (à une distance de 15 mm du centre du porte-substrat). On observe le même comportement pour le potentiel plasma sauf qu'il commence à augmenter rapidement de 48 V (à une distance de 45 mm du centre) jusqu'à 56 V (à une distance de 35 mm du centre).

La variation de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat est représentée sur les figures 3.C et 3.D. On constate que la température électronique reste presque constante le long du rayon du porte-substrat, jusqu'à ce que la sonde soit à 45 mm du centre, où la température commence à augmenter de 4 eV jusqu'à 7 eV (à une distance de 35 mm du centre) puis à diminuer. Par contre la densité électronique commence à augmenter dès que la sonde se rapproche du porte-substrat, puis elle augmente rapidement de 5.10^{9} cm^{-3} (à une distance de 100 mm du centre) jusqu'à $4{,}75.10^{10}$ cm^{-3}.

La variation de la longueur de Debye en fonction de la position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat est représentée sur la figure 3.G. On observe que la longueur de Debye diminue presque linéairement lorsque l'on se rapproche du centre du porte-substrat. Cela est tout à fait logique, car lorsque l'on s'approche du centre du porte-substrat le taux d'ionisation s'élève et les collisions entre électrons augmentent, ces collisions vont diminuer le libre parcourt moyen des électrons, et cela explique la diminution du rayon de la sphère de Debye pour assurer la neutralité du plasma.

La superposition de la courbe du potentiel flottant sur le schéma d'une cathode magnétron plan circulaire conventionnel (Figure 4), nous montre que le pic observé du potentiel flottant correspond à la zone de plasma intense de la cathode, ce qui confirme que le taux d'ionisation est très grand dans cette région, où les électrons sont confinés par la combinaison des deux champs magnétique et électrique. On remarque la même chose par la superposition de ce schéma avec la courbe du potentiel plasma, de la température électronique, de la densité ionique et du courant ionique. Par ailleurs, ces résultats sont confirmés par la couronne d'usure obtenue sur la cible de Ti.

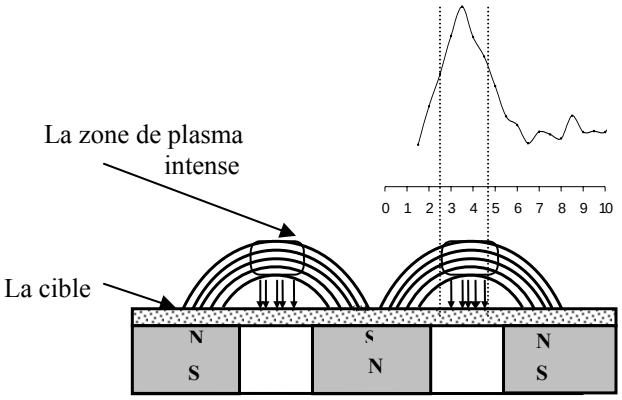


Figure 4 : La superposition de la courbe du potentiel flottant sur le schéma d'une cathode magnétron plan circulaire conventionnel

IL. Revêtements résistant à l'usure

II.1. Etat de l'art

L'usineur est encore confronté aujourd'hui au problème de l'usure des matériaux. Un choix approprié et l'utilisation de lubrifiants ont déjà pu partiellement atténuer ce phénomène.

Depuis quelques années, des couches minces sont déposées sur la surface des outils. Il s'agit principalement de films céramiques de quelques microns d'épaisseur avec des caractéristiques propres comme une haute dureté et une bonne stabilité chimique. Le but des revêtements est, à moindre coût, de rendre la surface de l'outil plus résistante à l'usure mécanique et chimique [1].

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur permettent de réaliser des revêtements effectués sous pression réduite et à basse température. Cette dernière facilite le dépôt sur des outils en acier rapide et évite les reprises en trempe sous vide.

Actuellement, on estime à 90% le pourcentage d'outils carbure de type plaquette et 10% des fraises, forets, tarauds en acier rapide traités [2] (Figure 5).

Figure 5 : Fraises, tarauds et forets revêtus [3]

II.2. Dépôt de TiN

Nous avons cherché à optimiser les conditions de dépôts magnétron de couches de TiN en faisant varier différents paramètres. La dureté et les propriétés de protection contre l'usure de TiN sont directement affectées par ces paramètres [4]. Dans un premier temps, nous avons fait varier le pourcentage d'azote contenu dans le plasma, le temps de dépôt et la pression totale du mélange de gaz (Ar+N), afin de montrer l'influence de ces paramètres expérimentaux sur la structure et la vitesse de dépôts [5].

II.2.1. Analyses EDS

La figure 6 représente le spectre EDS d'une couche de TiN obtenue avec 25% N_2 dans le plasma. Ce spectre ne révèle pas la présence d'oxygène, ni celle d'autres éléments chimiques tels que le carbone, ce qui indique que l'enceinte de dépôt ne contenait pas d'impuretés susceptibles de polluer les couches élaborées. On constate que les pics de l'azote à 0.392 eV ($K_{\alpha 1}$) et du titane à 0,452 eV (L_{α}) sont très proches ce qui empêche toute quantification de la composition des couches. Malgré

l'utilisation très large de ce matériau, son analyse reste problématique. La plupart des méthodes d'analyse de surface classiques telles que l'EDS ou la WDS ne permettent pas la quantification exacte du ratio N/Ti [6].

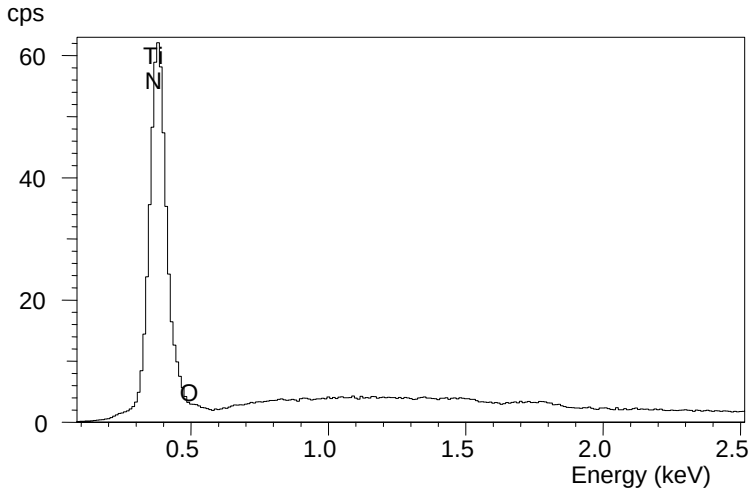


Figure 6 : Spectre EDS d'une couche de TiN obtenue avec 25% d'azote dans le plasma

Ainsi, en raison des problèmes inhérents à évaluer la composition précise en utilisant ces techniques, Manory [6] s'est référé à une approximation de la composition en se basant sur la couleur du revêtement produit comme l'ont proposé auparavant Chevalier *et al.* [7] (Figure 7).

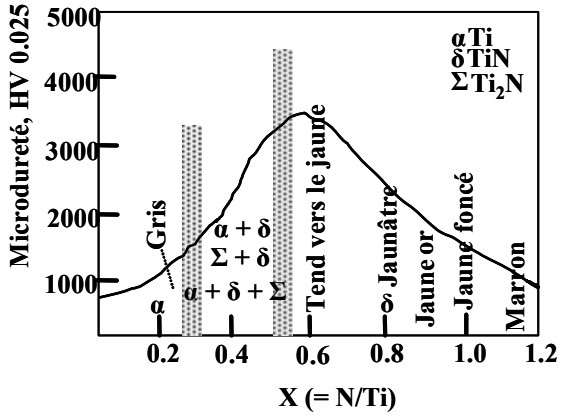


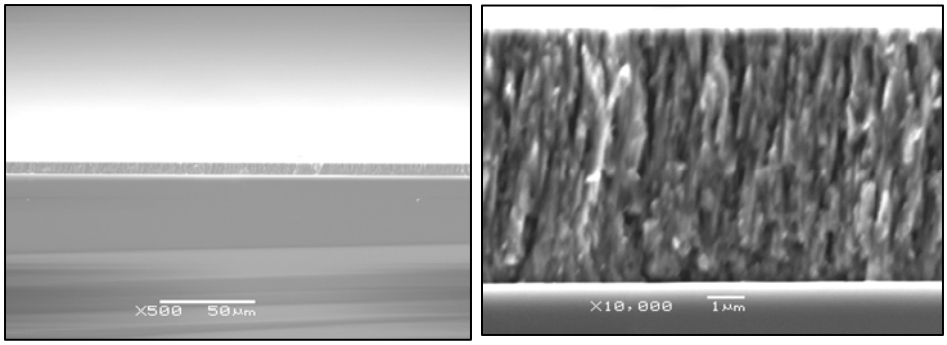
Figure 7 : Microdureté, couleur et phases des films de TiN_x en fonction du ratio N/Ti [7]

Pour les quatre revêtements observés par microscopie optique, la surface montre un aspect régulier sans anomalie apparente (Figure 8.a), à l'exception de quelques taches noires que l'on aperçoit et qui s'avèrent être des trous dus à l'enlèvement de morceaux de revêtement (Figure 8.b). Un écaillement de la couche (délamination) a été également observé de façon très aléatoire sur certains dépôts effectués sur substrats en silicium (Figure 8.c). Dans ce cas ce dépôt a été refait.

(a) **(b)** **(c)**

Figure 8 : (a) Surface d'un dépôt de TiN à 5 % de N_2 sur silicium, (b) Trou dû à l'enlèvement d'un morceau de revêtement, (c) Phénomène d'écaillement d'une couche de TiN à 50 % de N_2 déposée sur silicium

Les observations effectuées au MEB montrent que les films obtenus sont homogènes sur toute la surface qui recouvre les substrats (Figure 9.a) et présentent une structure colonnaire (Figure 9.b). D'après la littérature, les revêtements PVD se caractérisent en général par une microstructure colonnaire [8].



(a) **(b)**

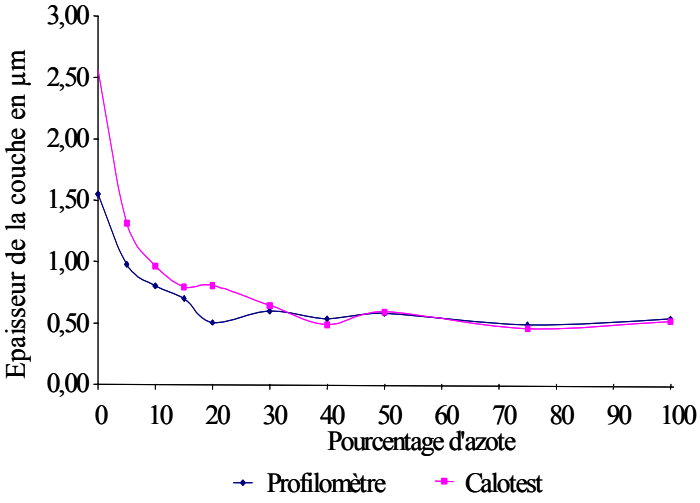
Figure 9 : (a) Observation en coupe transverse d'une couche de TiN obtenue à 5 % de N_2 (7.4 µm), (b) Structure colonnaire de la couche obtenue

II.2.2. Influence du pourcentage d'azote

On fait varier le pourcentage d'azote contenu dans le plasma pour des temps de dépôt de 30 minutes.

Afin de pouvoir comparer plus aisément les échantillons, on trace l'épaisseur déposée en fonction du pourcentage d'azote (Figure 10).

L'épaisseur des dépôts est mesurée une nouvelle fois avec un profilomètre Dektak 3030 à palpeur mécanique.



Figures 10 : Epaisseur déposée en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma

De plus, la courbe de l'épaisseur en fonction du pourcentage d'azote nous donne une indication sur la vitesse de dépôt. En effet, le temps de dépôt des échantillons est le même. L'épaisseur de la couche déposée varie selon le pourcentage d'azote : elle est plus importante pour les faibles pourcentages d'azote. Ceci s'explique par le fait que l'argon est un gaz pulvérisant contrairement à l'azote

La vitesse de dépôt est donc proportionnelle au pourcentage d'azote (elle varie de 3.9µm/h à 0% N_2 jusqu'à 0,95 µm/h à 100 % N_2) [9, 10, 11]. On constate qu'elle se stabilise à partir de 30 – 40 % d'azote dans le plasma. On remarque également que la surface devient rugueuse pour des pourcentages d'azote au-delà de 50% [12].

Afin d'effectuer une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur, les échantillons sont analysés en diffraction de rayons X. Les couches de nitrure de titane cristallisent selon le réseau cubique a faces centrées CFC (type NaCl) avec un paramètre de maille a = 4,24 A^o (Figure 11). Son groupe spatial est le $Fm3m$ (225). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques.

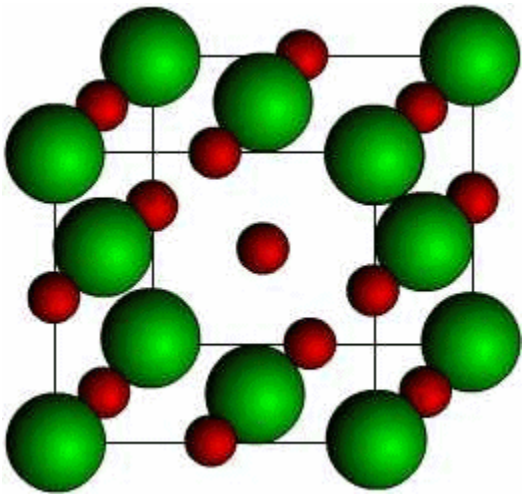


Figure 11 : Structure CFC type NaCl

Quelque soit l'épaisseur des couches de TiN, on observe bien le changement d'orientation cristalline avec le pourcentage d'azote dans le plasma (Figure 12):

- à 5 %, c'est l'orientation cristalline (111) qui est majoritaire, avec des pics mineurs de TiN (200) et (311).
- entre 5 % et 15%, c'est l'orientation cristalline (111) qui est majoritaire.
- entre 15 et 20 %, on a coexistence des orientations (200) et (111)

- à partir de 25 %, seule l'orientation cristalline (200) est présente avec un pic mineur de (111) qui diminue avec l'augmentation du pourcentage d'azote jusqu'a sa disparition a partir de 50 % de N_2.
- au delà de 50%, on a la disparition des trois pics de TiN.

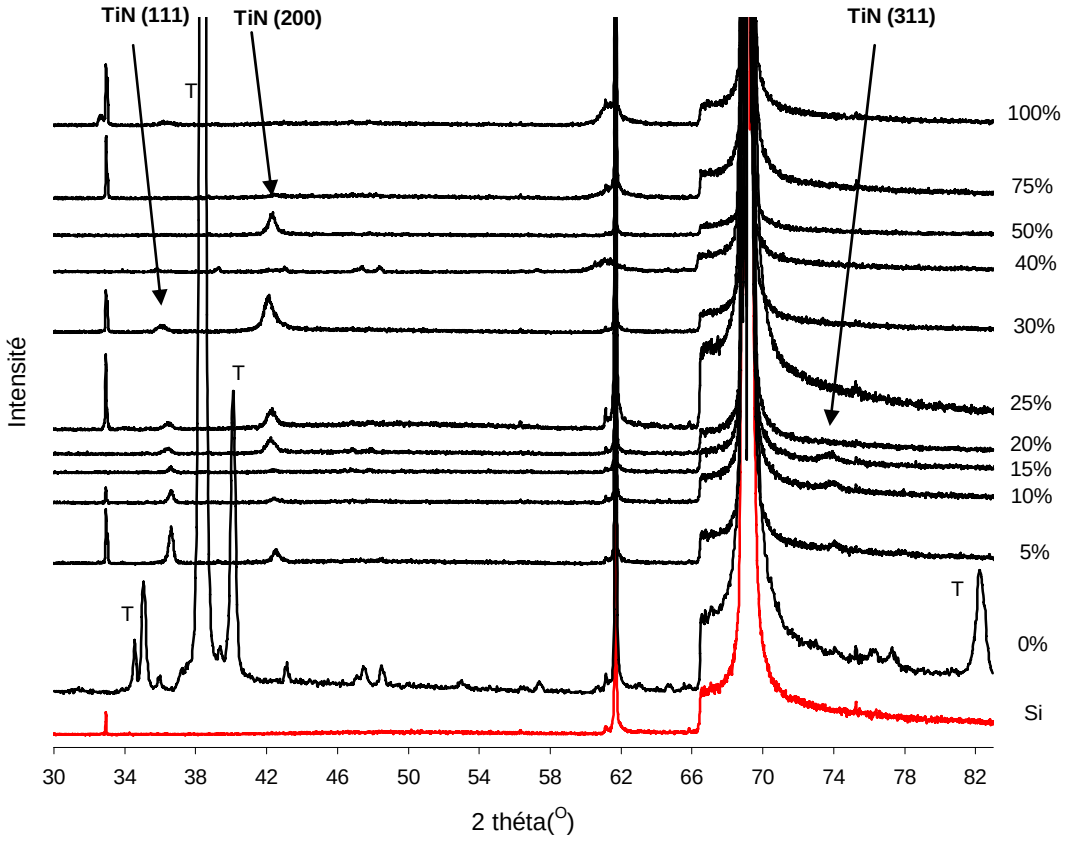


Figure 12 : Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs de film et differents pourcentages d'azote

Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature [9, 10, 12].

La largeur des pics TiN nous indique que les couches possèdent un faible taux de cristallisation selon l'orientation cristalline (200) alors quelle semble mieux cristallisée selon l'orientation (111). L'orientation des films suivant l'augmentation de la teneur en azote dans le mélange gazeux passe donc de l'orientation cristalline (111) à (200). On peut donc conclure que sur silicium, augmenter le taux d'azote

dans le plasma tend à densifier les couches, donc à accroître les contraintes des couches, ce qui explique la délamination de la couche de TiN obtenue à 50% de N_2 (Figure 8.c).

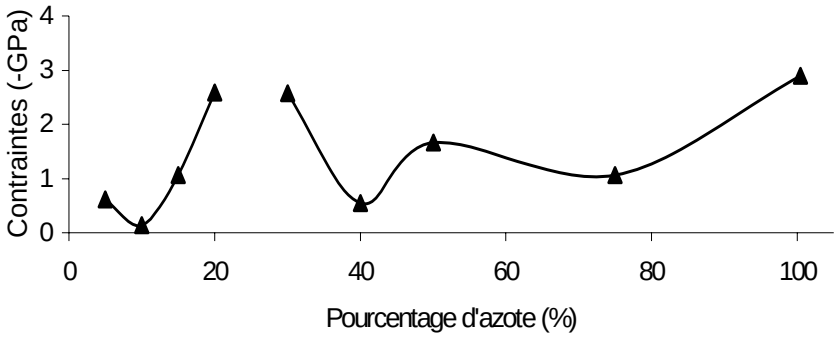


Figure 13 : Contrainte des couches en fonction du pourcentage d'azote

Nous nous sommes ensuite intéressés à vérifier l'influence du pourcentage d'azote sur les contraintes des couches (Figure 13).

Nous observons que les couches ont des contraintes en compression (Figure 14). On constate bien, que malgré la fluctuation dans l'allure de l'évolution de la contrainte en fonction du pourcentage d'azote que les couches de TiN présentent des contraintes qui augmentent avec le pourcentage d'azote. Cela s'explique par l'apparition de l'orientation cristalline la plus dense contenant les plans (200), et probablement surstoechiométriques en azote.

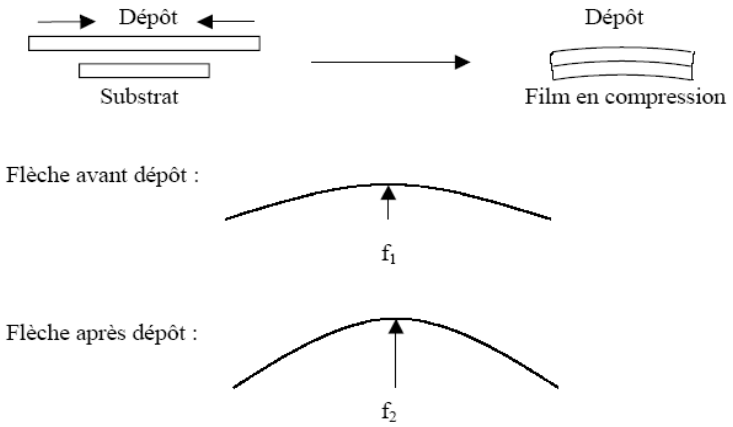


Figure 14 : Representation schématique d'un film en compression

La variation de l'épaisseur et du pourcentage d'azote pourrait expliquer ces fluctuations. D'après Meng *et al.* [12], la distance inter réticulaire d_{111} augmente avec le pourcentage d'azote ce qui induit une augmentation des contraintes.

La figure 15 représente les diffractogrammes de substrats d'acier revêtus de couches de TiN obtenues à différents pourcentages d'azote. Nous remarquons que pour un pourcentage d'azote dans le plasma inférieur à 50 % les couches présentent les orientations cristallines (111), (200) et (311). A 50 % de N_2 on note l'apparition du pic (220) et la quasi disparition des orientations (111), (200) et (311). On notera aussi que jusqu'à 20 % de N_2 les orientations cristallines (111) et (311) prédominent. La finesse des pics d'orientation (111), prédominants à 5 et 10 % de N_2, est un indicateur sur le bon taux de cristallisation de cette phase au sein des films obtenus.

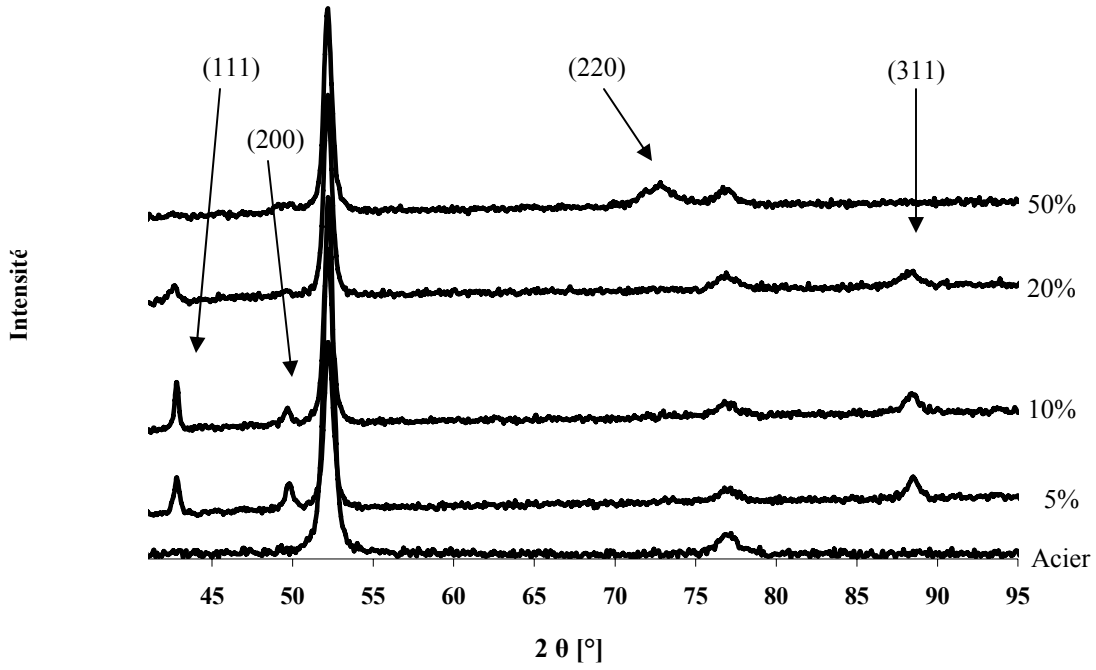


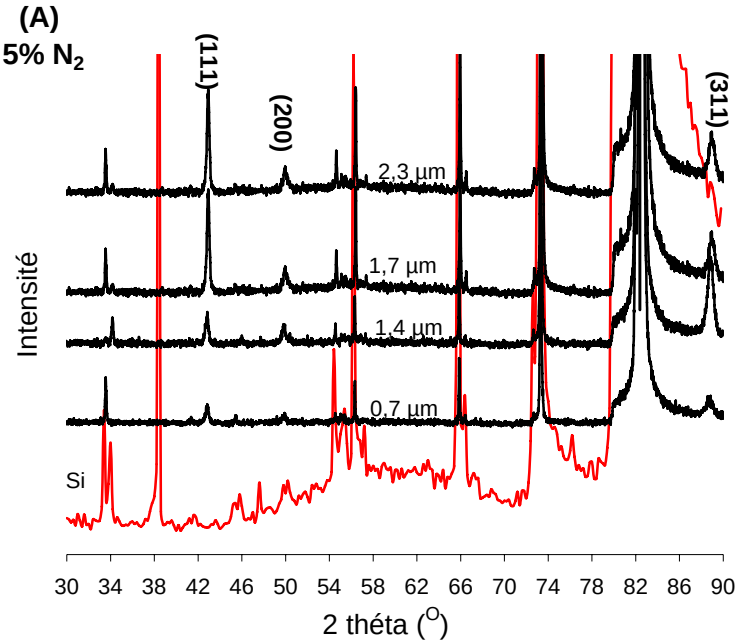
Figure 15 : Diffractogrammes de couches de TiN obtenues sur acier

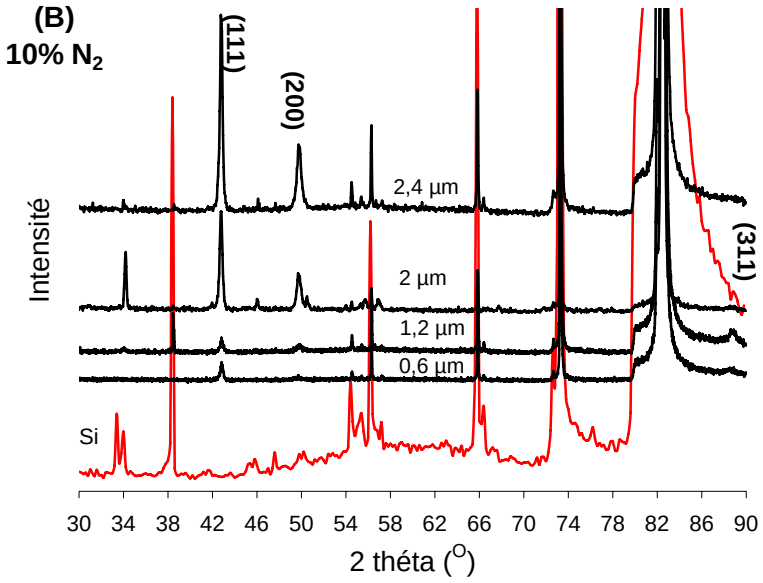
Contrairement aux dépôts obtenus sur Si, augmenter le taux d'azote rend les couches amorphes ou développent des couches avec des grains trop petits pour être détectés par DRX. Par ailleurs, la prédominance des plans les moins denses (111) ou même (311) laisse supposer que les contraintes résiduelles des couches de TiN sont moindres sur acier que sur Si. Les dépôts sur couteaux de microdéroulage ont été réalisés en même temps que ces échantillons d'acier, on peut donc supposer que les phases en présence sur couteaux soient de même nature.

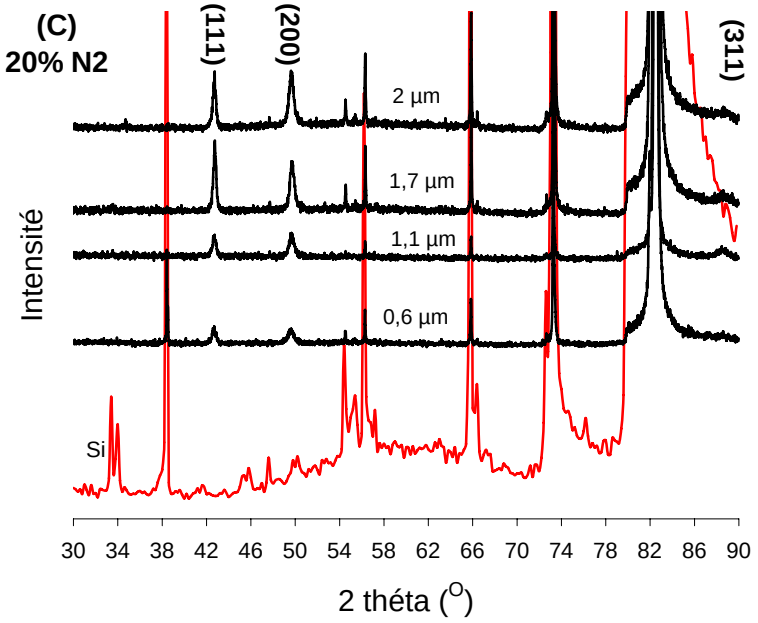
II.2.3. Influence de l'épaisseur des couches

Grâce aux dépôts effectués précédemment, nous pouvons déterminer la vitesse de dépôt du nitrure de titane selon le pourcentage d'azote.

Dans cette nouvelle étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux pourcentages d'azote avec lesquels des couches stoechiométriques peuvent être obtenues et ayant de bonnes caractéristiques mécaniques et physico-chimiques.




(B)
10% N2
(111)
(200)
(311)
2,4 µm
2 µm
1,2 µm
0,6 µm
Si
Intensité
30 34 38 42 46 50 54 58 62 66 70 74 78 82 86 90
2 théta (O)


(C)
20% N2
(111)
(200)
(311)
2 µm
1,7 µm
1,1 µm
0,6 µm
Si
Intensité
30 34 38 42 46 50 54 58 62 66 70 74 78 82 86 90
2 théta (O)

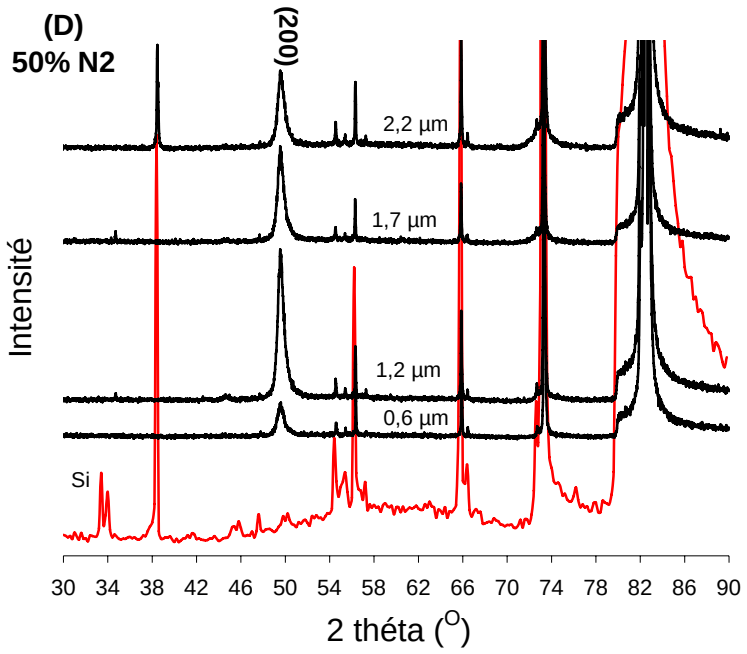


Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs
A : dans un plasma à 5 % d'azote B : dans un plasma à 10 % d'azote
C : dans un plasma à 20 % d'azote D : dans un plasma à 50 % d'azote

On fait varier le temps de dépôt afin d'obtenir des couches dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et 2 µm. L'épaisseur des couches obtenues est mesurée grâce au Calotest et au profilomètre. Comme prévu, on voit que la vitesse de dépôt diminue lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma augmente.

On superpose les diffractogrammes obtenus pour un même pourcentage d'azote afin de voir si la structure des films change en fonction de leur épaisseur (Figure 16).
D'après la figure 16.A, on constate que pour de faibles pourcentages d'azote dans le plasma (5 %), les couches de TiN sont cristallisées et présentent les orientations cristallines (311) et (111) Un pic mineur de TiN (200) est également détecté. On remarque également que les couches sont d'autant mieux cristallisées que l'épaisseur augmente.

Lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma passe de 5 à 10 % (Figure 16.B), les couches sont toujours cristallisées mais selon l'orientation (111). Un pic mineur de TiN (200) est détecté à partir de 1,3 µm d'épaisseur. La couche de 2 µm d'épaisseur semble la mieux cristallisée en présentant un pic intense et étroit de TiN (111).
A 20 % d'azote dans le plasma (Figure 16.C), les couches sont d'autant mieux cristallisées que leur épaisseur augmente. Par ailleurs, on note la coexistence des orientations cristallines (111) et (200).

Lorsque le pourcentage d'azote atteint 50 % dans le plasma, les couches cristallisent selon l'orientation cristalline (200) (Figure 16.D).

Deux hypothèses peuvent expliquer ces changements de cristallisation :
- la présence majoritaire des plans (311) à faible pourcentage d'azote peut provenir de leur plus grande vitesse de croissance par rapport à celle des autres orientations cristallines,
- le passage de l'orientation cristalline (111) à (200) peut être dû à la repulvérisation préférentielle des plans (111) ne contenant que des atomes d'azote.

Généralement on constate qu'il n'y a pas d'effet de l'épaisseur sur le rapport des intensités relatives des pics (111) et (200) (Figure 17).

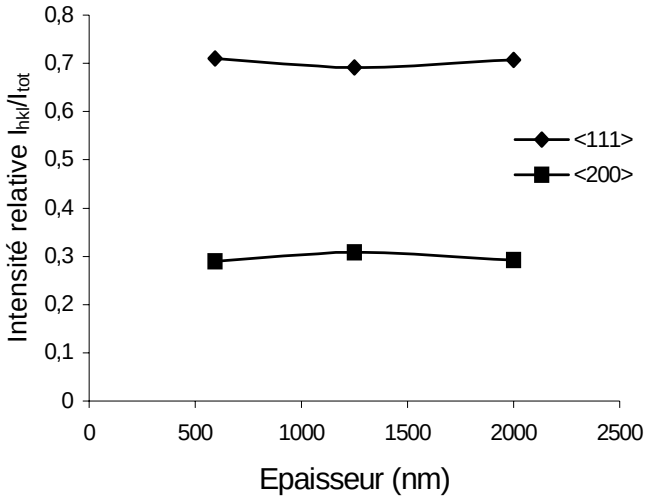


Figure 17 : Evolution des intensités relatives en fonction de l'épaisseur (à 10% N_2)

Les contraintes des couches ont ensuite été étudiées (Figure 18). On constate que les couches les moins contraintes sont celles obtenues à 5 et 10 % d'azote dans le plasma. Celles obtenues à 50 % ont des contraintes comprises entre -1,5 et -2,5 GPa. Cela peut s'expliquer par une surstoechiométrie en azote des couches de TiN lorsqu'elles sont obtenues à fort taux d'azote dans le plasma (Figure 18)

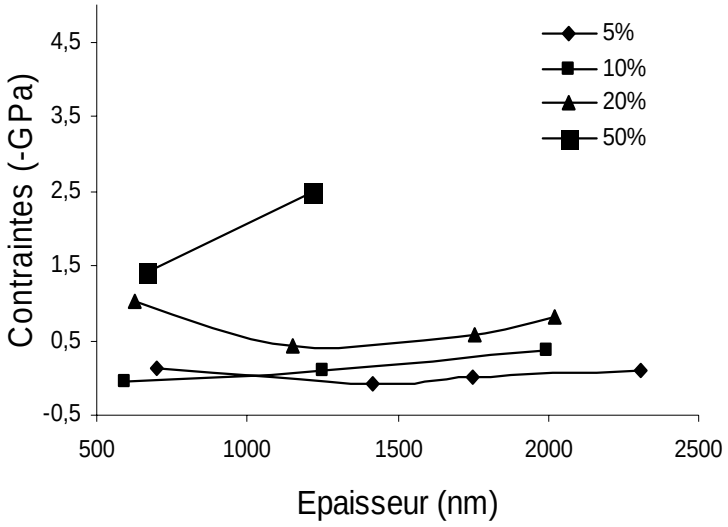


Figure 18 : Contrainte des couches en fonction de leur épaisseur

Des analyses en diffraction de rayon X ont été réalisées sur des couches de TiN d'épaisseur variable de 163 nm jusqu'à 2310 nm, pour une pression totale de 8 µbar et un pourcentage d'azote de 5% (Figure 19).

On constate qu'une couche d'épaisseur variant de 163 nm à 767 nm cristallise selon l'orientation (111), l'intensité de ce pic augmente avec l'épaisseur.

Lorsque l'épaisseur augmente à 1420 nm, on a apparition des orientations cristallines (200) et (311), le pic (111) restant toujours le plus intense. On remarque aussi qu'au fur et à mesure que l'épaisseur diminue, la couleur de la couche de TiN passe du jaune (couleur or) au marron.

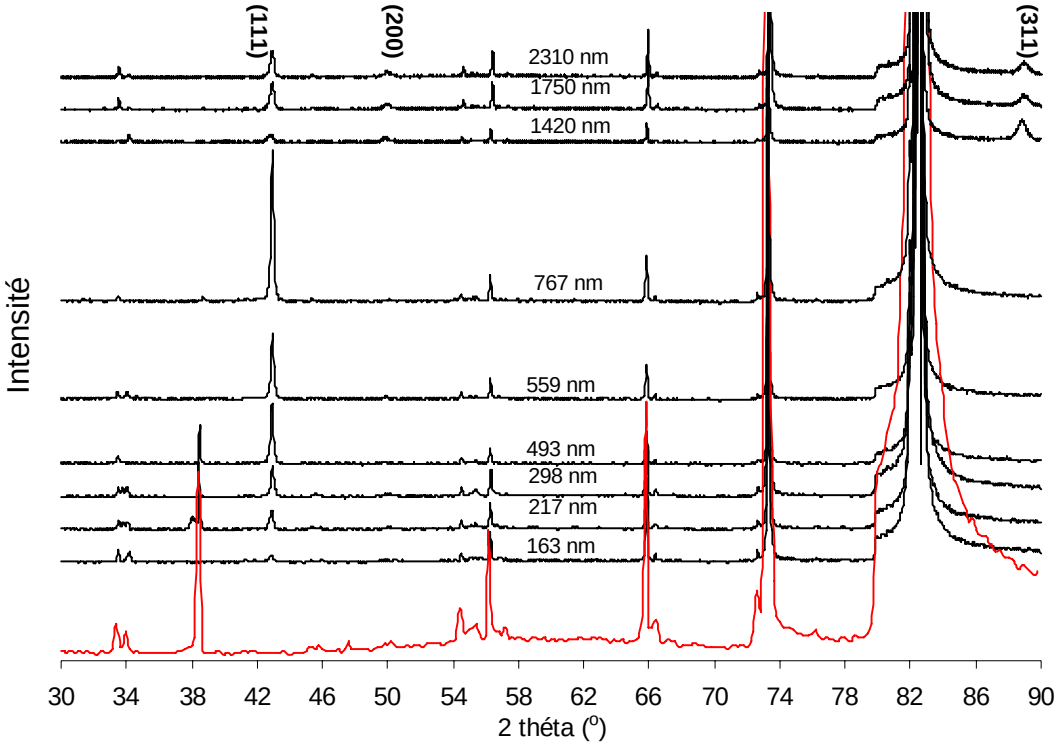


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs

Un des paramètres pouvant influer sur le niveau de contraintes dans les revêtements est leur épaisseur.

Au refroidissement, en fin d'opération, apparaissent des contraintes résiduelles dans les échantillons à cause de la différence du coefficient d'expansion thermique entre le film et son substrat. Si ces contraintes sont élevées, elles peuvent conduire à la délamination (décollement) du revêtement ou des craquelures dans celui-ci. Autant dire qu'un revêtement trop contraint soumis à des efforts de coupe tels que ceux de l'usinage du bois (déroulage par exemple) se comportera très mal et s'endommagera très vite. Il s'agit donc de vérifier que des épaisseurs de l'ordre du micron ne présentent pas de contraintes susceptibles d'entraîner le décollement des revêtements.

L'évolution de la contrainte des couches de TiN en fonction de leur épaisseur (Figure 20) obtenues à une pression totale de 8 µbar, une tension de polarisation de 500 V et pour 5 % d'azote, montre qu'une couche de 450 nm représente la couche la plus contrainte (-0.7 GPa). A partir de 560 nm d'épaisseur, les contraintes restent relativement stables et faibles.

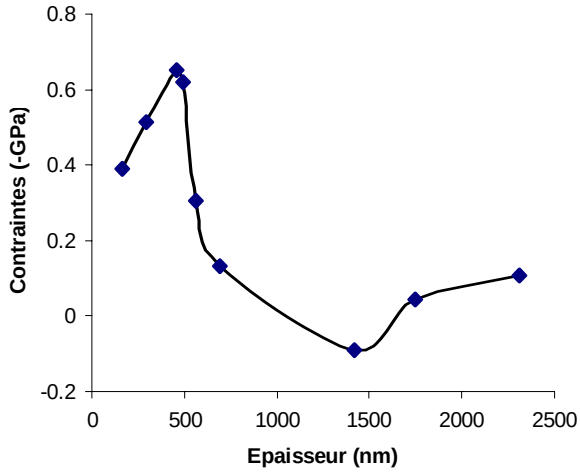


Figure 20 : Contrainte des couches en fonction de leur épaisseur

Le pic de contrainte peut s'expliquer soit par un changement de structure en cours de croissance de la couche, soit par la création en début de dépôt d'îlots qui vont ensuite coalescer et être responsables de dislocations donc de contraintes importantes [13,14]. La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à une relaxation en surface de la couche.

Hones [15] a schématisé le processus de dépôt comme la croissance de colonnes « côniques » de différents diamètres, induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Figure 21). Ceci expliquerait donc que pour de faibles épaisseurs, on est en présence de colonnes relativement identiques et de peu d'espaces vides donc de couches relativement denses et contraintes, alors que pour de grandes épaisseurs, la croissance des colonnes se faisant en cônes, ceci induirait des espaces vides de plus

en plus grands entre les colonnes et des contraintes moins grandes car les couches seraient alors moins denses.

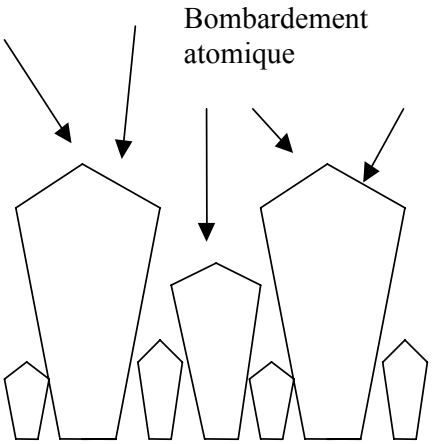


Figure 21 : Modèle de croissance des couches selon Hones [15]

Le paramètre de maille est important pour de faibles épaisseurs où la contrainte des couches est de l'ordre de – 0,4/- 0 ,64 GPa. Ceci peut s'expliquer par l'effet des contraintes compressives importantes qui induiraient une déformation de la maille perpendiculairement à la surface de la couche d'où une augmentation des distances interréticulaires et par conséquent, du paramètre de maille.
Pour des épaisseurs à partir de 560nm, la contrainte des couches est relativement constante et de l'ordre de – 0,1 GPa ce qui correspond à un paramètre de maille plus faible et relativement stable.

Cette évolution de l'allure des contraintes des films a été observée auparavant lors du travail de thèse de Nouveau [16], dont elle a déduit un modèle de croissance de ces couches minces (Figure 22).

Ce mode de croissance peut être décrit comme la combinaison du modèle de Rickerby [17,18] pour lequel augmenter l'épaisseur des couches revient à augmenter le diamètre des colonnes et du modèle de Hones [15] pour lequel la croissance de colonnes coniques induit une diminution de la contrainte des couches.

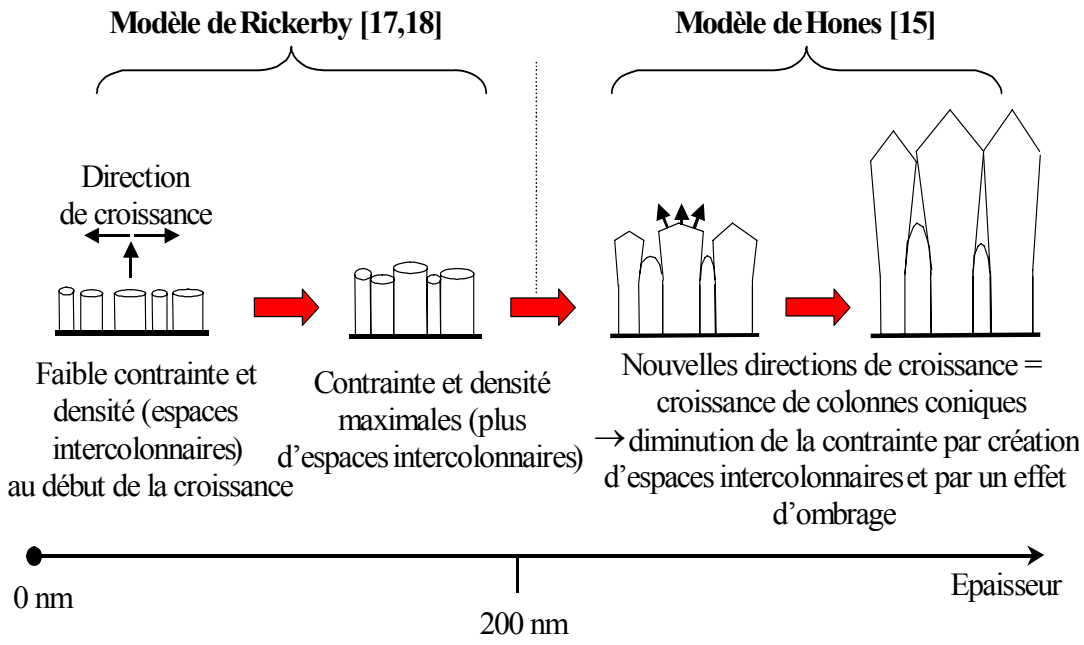

Modèle de Rickerby [17,18]
Modèle de Hones [15]
Direction de croissance
Faible contrainte et densité (espaces intercolonnaires) au début de la croissance
Contrainte et densité maximales (plus d'espaces intercolonnaires)
Nouvelles directions de croissance = croissance de colonnes coniques
→diminution de la contrainte par création d'espaces intercolonnaires et par un effet d'ombrage
0 nm
200 nm
Epaisseur

Figure 22 : Croissance des couches par pulvérisation magnétron

Ce mode de croissance se compose de trois étapes :

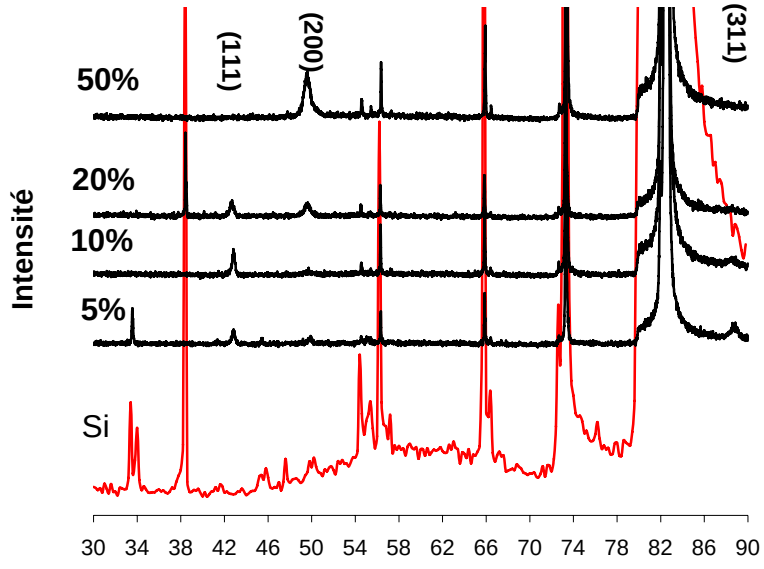
- Etape 1 : en début de croissance, la nucléation de cristallites de petite taille n'apparaît qu'après formation d'une couche amorphe de 3 à 10 nm d'épaisseur. Lors de cette étape, une densification des couches et une augmentation des contraintes sont observées.
- Etape 2 : lorsque les couches atteignent des épaisseurs de l'ordre de 150 à 300 nm, on observe un changement de mode de croissance de ces couches. En effet, la couche subit alors des contraintes importantes (espaces vides quasi inexistants) et va devoir s'adapter afin de pouvoir croître. Pour cela, elle va poursuivre une croissance colonnaire mais de telle sorte qu'il y aura formation de colonnes coniques. Cette nouvelle croissance va privilégier les colonnes préalablement les plus développées et est régie par des effets d'ombre qui vont induire de nouveaux espaces intercolonnaires et donc conduire à des contraintes moins élevées.

- Etape 3 : au-delà de 560 nm d'épaisseur, la contrainte et la densité des couches n'évoluent quasiment plus. On est alors dans un état d'équilibre : l'effet du bombardement ionique reste négligeable en raison de la croissance de la structure colonnaire qui justifie que les contraintes n'augmentent plus.

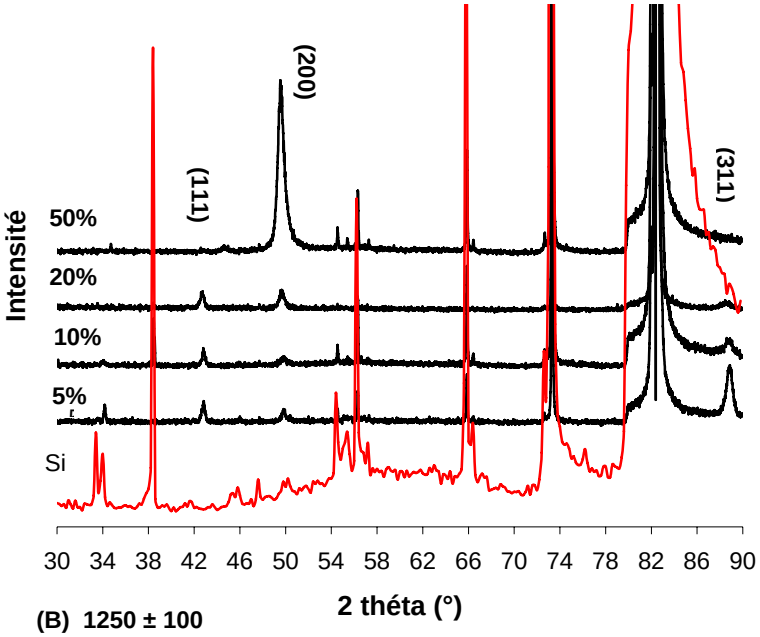
On peut donc supposer que la couche change son mode de croissance sous l'effet de contraintes trop importantes afin de ne pas se délaminer et poursuivre sa croissance.

II.2.4. Influence du pourcentage d'azote à épaisseurs constantes [9, 11, 12]

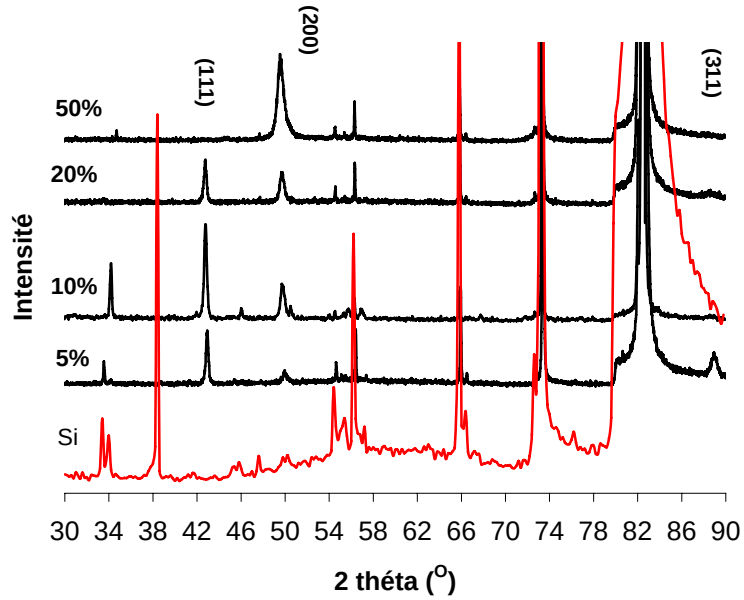
On effectue une nouvelle étude : pour une épaisseur équivalente, on étudie l'influence du pourcentage d'azote sur la structure des couches (Figures 23).
On constate que plus l'épaisseur des couches augmente, mieux elles sont cristallisées.



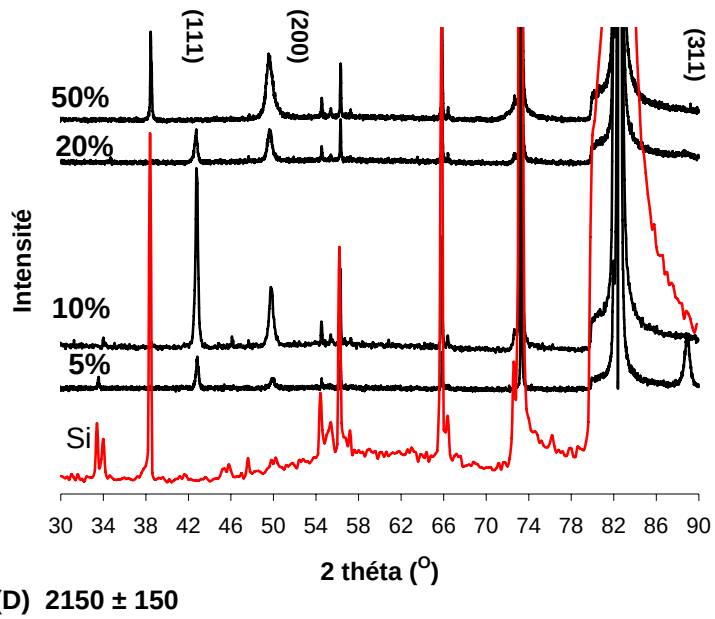
(A) 650 ± 50 nm



(B) 1250 ± 100



(C) 1850 ± 100



Figures 23 : Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différents pourcentages d'azote dans le plasma
A : pour une épaisseur de (650 ± 50) nm B : pour une épaisseur de (1250 ± 100) nm
C : pour une épaisseur de (1850 ± 100) nm D : pour une épaisseur de (2150 ± 150) nm

Par ailleurs, quelque soit l'épaisseur des couches, on observe bien le changement d'orientation cristalline avec le pourcentage d'azote dans le plasma (Figure 24) :

- à 5 %, c'est l'orientation cristalline (311) qui est majoritaire,
- entre 5 % et 20%, c'est l'orientation cristalline (111) qui est majoritaire,
- à 20 %, on a coexistence des orientations (200) et (111),
- à 50 %, seule l'orientation cristalline (200) est présente.

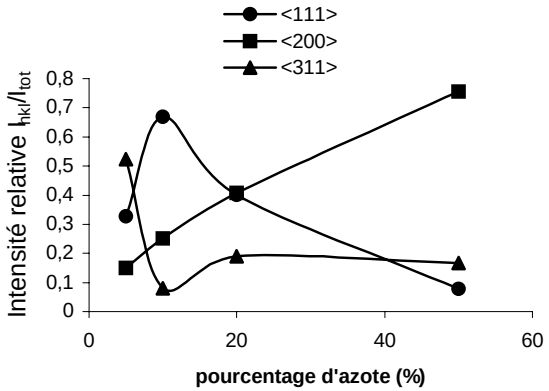


Figure 24 : Evolution des intensités relatives I_{hkl}/I_{tot} (épaisseur = 2µm)

L'étude a été complétée par le calcul de contraintes de chaque couche afin d'évaluer la dureté de celles-ci. D'après la figure 25, on constate que les couches les moins contraintes sont celles obtenues à 650 et 1250 nm d'épaisseur. Celles obtenues à 1850 et 2150 nm sont les plus contraintes (jusqu'à -2,5 GPa).

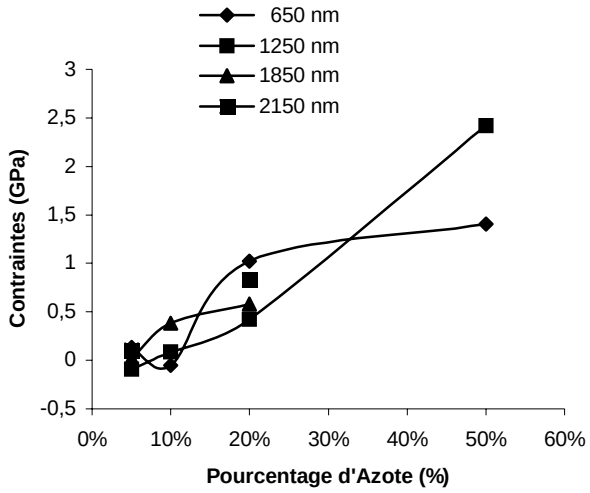


Figure 25 : Contrainte des couches en fonction du pourcentage d´azote

On remarque que l'influence de la variation de l'épaisseur sur l'évolution des contraintes est faible par rapport à l'influence de la variation du pourcentage d'azote.

On constate de plus que les couches les plus contraintes sont celles présentant l'orientation cristalline (200) majoritaire ce qui s'explique par le fait que ce sont les plans les plus denses de la structure cubique.

II.2.5. Influence de la pression totale du mélange Ar+N

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'influence de la pression de travail (pour un pourcentage d'azote de 5% et un temps de dépôt fixé) au sein de la chambre sur la structure des couches (Figure 26).

On constate que la variation de la pression totale influe peu sur l'épaisseur de la couche déposée (Tableau 1). Toutefois, on remarque une épaisseur optimale pour une pression de 12 µbar.

Par contre on remarque que cette variation de pression influe sur les contraintes des couches (Figure 26). On constate en effet que les couches les plus contraintes sont celles obtenues aux faibles pressions de travail (3 et 6 µbar).

Pression totale (µbar)	Epaisseur (nm)
3	775
6	954
9	1070
12	1294
15	1069

Tableau 1 : Epaisseur en fonction de la pression totale

Afin de comprendre le résultat précédent, nous nous sommes intéressés à déterminer l'influence de la pression sur la structure des couches. On peut remarquer sur les diffractogrammes obtenus (Figure 27), qu'il n'y a pas de changement d'orientation cristalline des couches de TiN avec la pression, sauf pour une pression de 6 µbar où l'on remarque l'apparition d'un pic (200) ayant la même intensité que le pic (111). Ceci pourrait expliquer l'augmentation des contraintes observée précédemment.

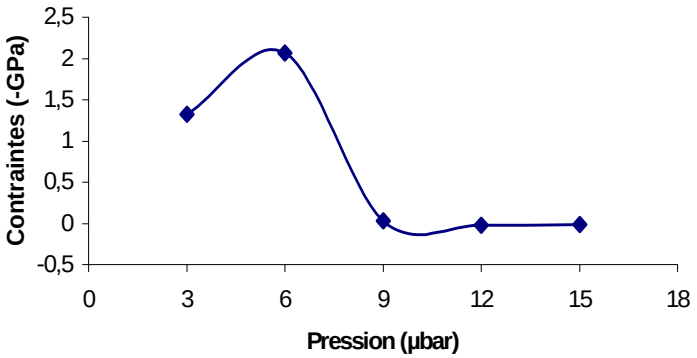


Figure 26 : Contrainte des couches en fonction de la pression totale

On constate également que l'intensité du pic (111) augmente avec la pression et plus particulièrement, pour des hautes pressions de travail, l'orientation cristalline (111) est seule présente dans les couches ce qui confirme les faibles contraintes de celles-ci, les plans (111) étant les plans les moins denses (constitués que d'atomes d'azote) d'une structure cubique.

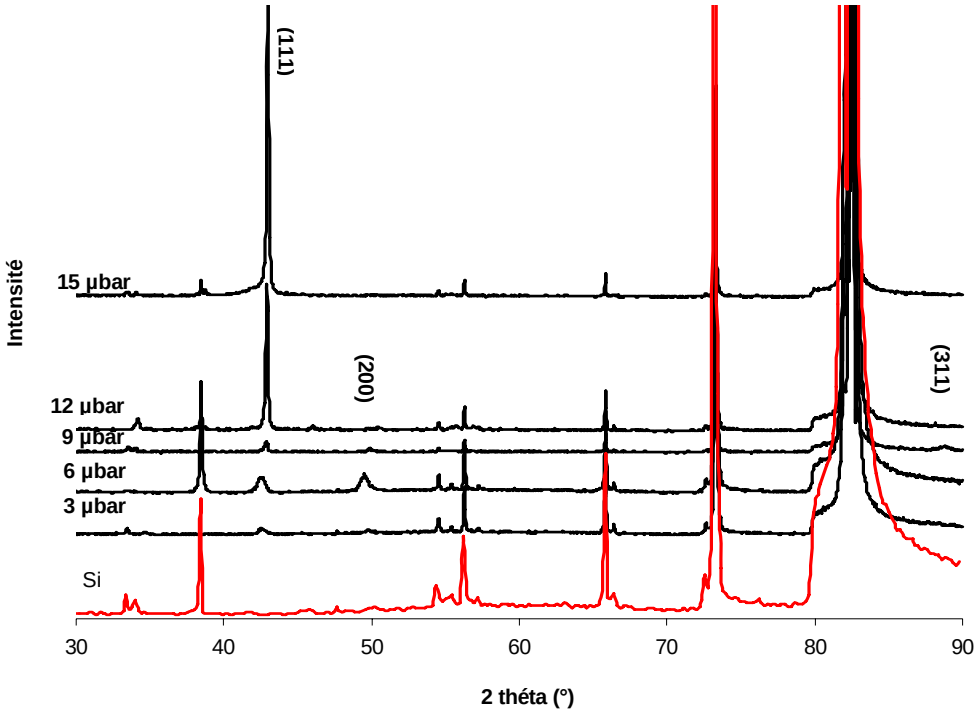


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes pressions de travail

II.2.6. Recuit thermique

Dans cette partie de notre travail, nous avons élaboré une série de films de nitrures de Titane par pulvérisation magnétron RF (Tableau 2).

Plusieurs essais ont été effectués avec différents paramètres pour élaboré des films en phase sous stœchiométrique en TiN. Le but de ce travail est de faire subir ces

films, des recuits à différentes températures pour voir s'il peut y avoir des changements de phase dans la texture des films.

Dépôt	Substrat	P (µbar)	Durée (m)	% N2	T de pol (-V)
TiN	Si	6	60	50	500

Tableau 2 : Conditions de dépôt

Les dépôts de nitrure de titane élaborés dans ce travail présentent un aspect cuivré métallique. Dans la littérature, la couleur caractéristique de TiN_x a été associée à la teneur en azote [19]. Ainsi, lorsque x<1, TiN présente un aspect argenté, et lorsque x >1 il présente un aspect cuivré. TiN stœchiométrique présente un aspect doré.

Un film élaboré avec les paramètres décrites dans le tableau précédent a ensuite subi des recuits à 600, 800 et 1000°C sous vide pendant 1 h pour être caractérisés par diffraction X.

Des analyses de diffraction X ont été réalisées sur les films bruts (non recuits) et les films recuits sous différentes températures pour montrer l'effet de la température sur les transformations de phases dans ces couches.

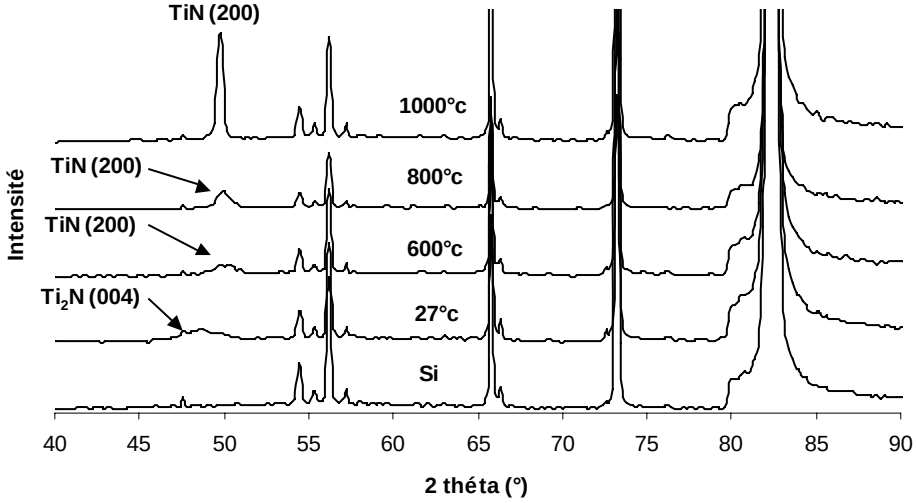


Figure 28 : Diffractogrammes des films de TiN avant et après recuit

Le diffractogramme des films bruts (Figure28) révèlent la présence d'un pic large de Ti_2N montrant que la couche déposée est mal cristallisée.

Après un recuit à 600°C pendant 1 h, le diffractogramme montre que la phase Ti_2N disparaît complètement pour laisser place à la phase TiN (200) avec un pic large de faible intensité. D'après le travail de Wolfe *et al.* [20], lorsque la température augmente, un changement de texture intervient. L'orientation préférentielle devient (200). De 800°C a 1000°C, on observe que le pic de TiN devient de plus en plus étroit et l'intensité de la raie augmente considérablement. Ceci signifie la bonne cristallisation de la texture de la couche. Avec un traitement thermique sous vide, on peut passer d'une phase non stœchiométrique a une phase stœchiométrique sous l'effet de la température élevée, qui est le cas pour le TiN à 1000°C.

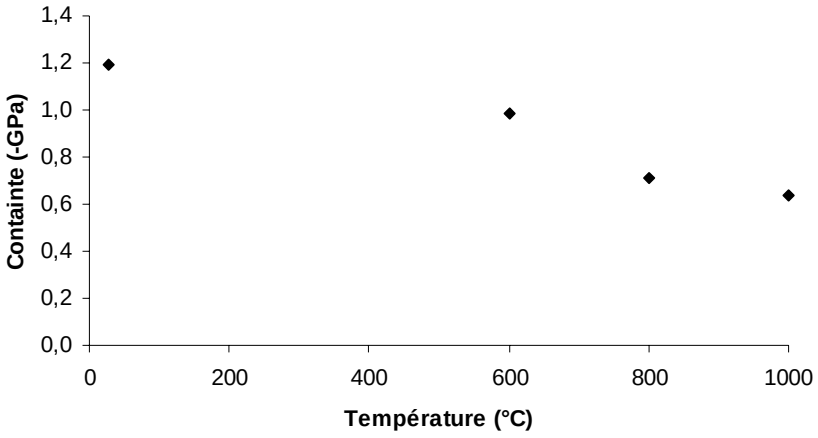


Figure 29 : Variation de la contrainte en fonction de la température de recuit pour des couches de TiN

D'après le graphe précédent (Figure 29) on constate qu'après recuit, la contrainte diminue en fonction de la température. La contrainte est de l'ordre de –1,2 GPa dans le cas des films non recuits puis elle diminue légèrement jusqu'à -1 GPa à 600°C. Elle passe ensuite de –0,7 GPa notée à 800°C, à-0,64 GPa pour un recuit fait à 1000°C.

Des photos prises par un microscope binoculaire sur les différents échantillons montrent, que l'état de surface évolue en fonction de la température de recuit. Les échantillons apparaissent lisses et dépourvus de tout relief. Leur adhérence semble correcte. A 1000°C, des fissurations apparaissent sur toute la surface des films montrant ainsi le décollement localisé de la couche (Figure 30).

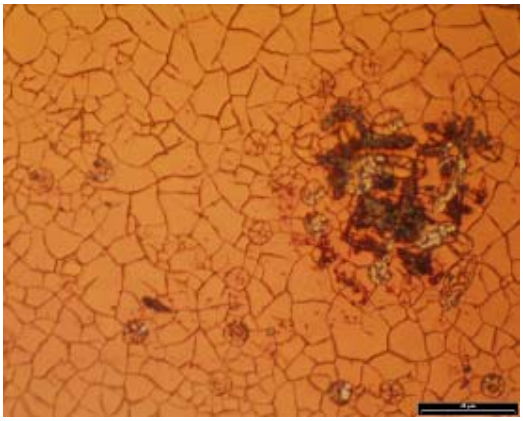
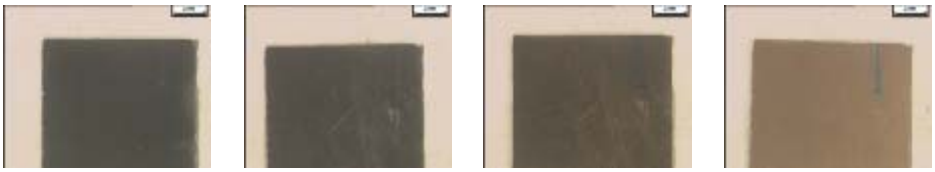


Figure 30 : Fissuration de la couche de TiN à 1000°c. (Echelle 20 µm)

On constate aussi que la couleur de la surface du film change avec la l'augmentation de la température du recuit (Figure 31). Cette variation de couleur ou bien cette évolution de l'état de surface peut s'expliquer par une transformation de phase dans la structure cristalline des ces couches. Cette couleur est cuivrée foncé a température ambiante, et elle tend vers le jaune doré a 1000°C. Cette couleur qui est l'une des caractéristiques d'une surface de film TiN stœchiométrique.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figure 31 : Couleur des couches minces de TiN en fonction de la température du recuit, (a): 27°c, (b): 600°c, (c): 800°c et (d): 1000°c. (Echelle 2 mm)

Pour les couches de TiN, le traitement thermique peut entraîné même un décollement de la couche provoqué par une fissuration excessive.

Après le recuit, les raies de diffraction caractéristiques de la phase de TiN (composition stoechimétrique) sont devenues plus étroites. Ceci s'explique par une élimination parteille des défauts internes, une légère augmentation de la taille des cristallites et par une relaxation des contraintes dans la couche.

L'ouverture et la forme des fissures observées semblent être associées principalement à une relaxation des contraintes internes et aussi à une contribution de l'effet de densification (élimination des défauts internes). L'élimination des micro-pores provoque une fissuration très ouverte, alors que l'élimination des lacunes conduit à une fissuration plus irrégulière.
Lors du traitement thermique, l'élimination de l'excès de ces défauts peut se produire suivant plusieurs directions :

- Vers la surface du film : cela peut conduire à une réduction de l'épaisseur.
- Vers les joints des grains,
- Vers les micro-pores existants, entraînant la croissance du pore.

Ceci nous laisse à penser que les couches de TiN présentent une microporosité très importante due à la présence des lacunes et des micro-pores incorporés dans le film lors de l'élaboration. D'autres parts lorsque l'on augmente le nombre d'ion d'argon, la couche est obtenue avec une compacité plus élevée. Cependant, le niveau des contraintes dans la couche devient plus important.

Travailler à haute température (1000°C) traduit dans la plupart des cas une fissuration importante à cause des contraintes résiduelles d'origine thermique qui s'établissent entre le substrat et le revêtement.

III. Application de revêtements classiques à l'usinage du bois

Le but de ce travail est de comparer le comportement mécanique d'outils modifiés en surface (revêtements durs) en usinage du bois ; plus exactement en examinant la manière avec laquelle agissent ces modifications sur l'usure des outils [21,22].

III.1.Usure par abrasion au Calotest

On a effectué un test d'usure au Calotest sur des couches de TiN déposées sur des substrats d'acier et de Silicium (Figure 32).

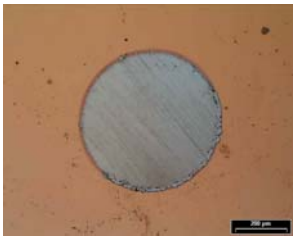


Figure 32 : Observation optique d'un cratère obtenu par Calotest sur une couche de TiN obtenue dans un plasma à 40 % d'azote sur un substrat de Si

Afin de pouvoir comparer plus aisément les échantillons, on trace le volume d'usure en fonction du pourcentage d'azote (Figures 33).

L'usure est fonction du substrat utilisé. En effet, dans la majorité des cas le volume d'usure de la couche de TiN déposée sur substrat en acier est inférieur au volume d'usure obtenu sur silicium. Cela peut s'expliquer par la différence de structure cristalline obtenue sur l'un et l'autre des substrats (Figure 12 et figure 15) et par l'influence du matériau de base, acier ou Si (rugosité).

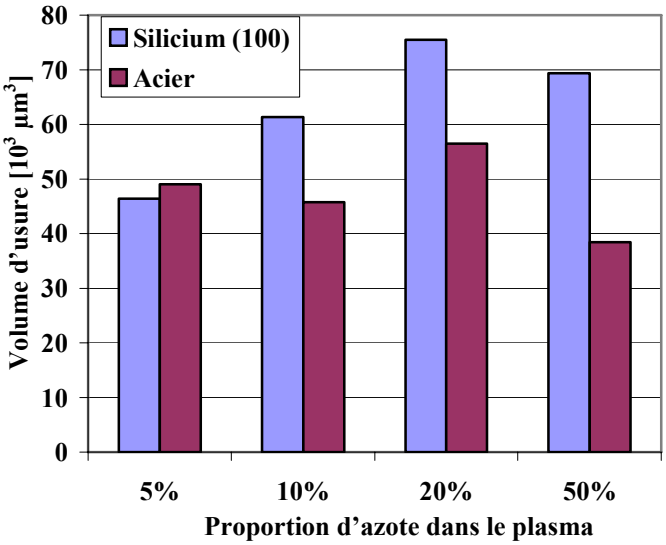


Figure 33 : Volumes d'usure mesurés sur les films de TiN déposés sur Si et acier

Une plus grande dispersion est obtenue à partir de 10 % de N_2. Sur silicium les couches obtenues à faibles taux de N_2 (5-10 %) sont plus résistantes que celles obtenues à partir de 20 % de N_2. Les couches présentant l'orientation cristalline (111) et (311), donc les plans les moins denses et les moins contraints (pour 5 et 10 % de N_2), sont plus résistantes à l'abrasion que celles présentant l'orientation (200) (20% et surtout 50% de N_2) ce qui peut s'expliquer par une meilleure ductilité de celles-ci.

Sur acier, les couches ont un comportement similaire sauf à 20 % de N_2 où le volume d'usure est maximal. Au vu des résultats nous notons également que le volume d'usure des couches diminue pour 50 % de N_2. Les couches sont donc plus résistantes à l'usure par abrasion lorsque les couches sont amorphes ou présentent des grains fins.

Nous avons ensuite déterminé l'influence de l'épaisseur des couches sur leur résistance à l'abrasion par des essais au Calotest (Figure 34). Afin de faciliter l'interprétation de résultats, on trace le volume d'usure de la couche en fonction de l'épaisseur déposée selon le pourcentage d'azote contenu dans le plasma.

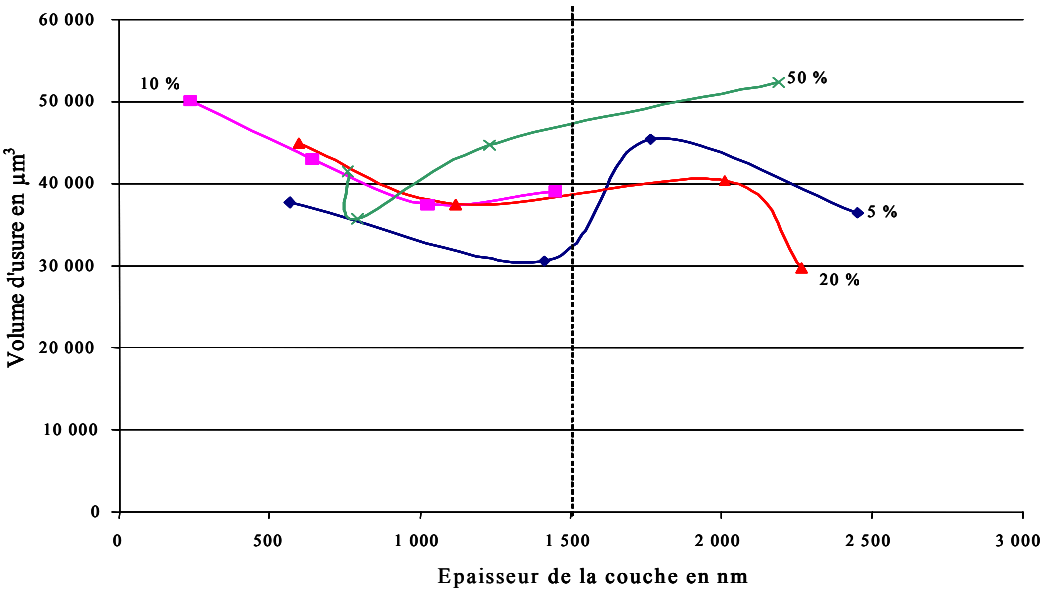


Figure 34 : Volume d'usure des couches de TiN en fonction de l'épaisseur de la couche selon le pourcentage d'azote contenu dans le plasma

Quelque soit le pourcentage d'azote dans le plasma ou l'épaisseur des couches, les volumes d'usure sont compris entre 30 000 et 50 000 µm^3. Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 1,5 µm, les couches obtenues à 5 % sont les plus résistantes alors que celles effectuées à 50 % sont les moins résistantes.

Les couches obtenues avec 10 et 20 % d'azote dans le plasma ont des comportements similaires.

Pour des épaisseurs supérieures à 1,5 µm, ce sont les couches obtenues à 20 % d'azote qui s'usent le moins alors que celles obtenues à 50 % s'usent toujours le plus.

Il aurait été intéressant de pouvoir comparer les couches d'épaisseur supérieure à 1,5 µm obtenues à 10 et 20 % d'azote.

III.2. Microdéroulage d'outils revêtus de TiN

Les conditions de microdéroulage et les dimensions des rondelles de MDF utilisées sont résumées dans le tableau 3.

Vitesse linéaire de déroulage (m/s)	Épaisseur du plaquage (mm)	Angle de dépouille du couteau (°)	Rondelles de MDF	
			Diamètre (mm)	Épaisseur (mm)
0,5	0.3	3	320	6

Tableau 3 : Conditions de déroulage et dimensions des rondelles utilisées

La figure 35 représente l'usure des outils de coupe en fonction de la longueur usinée. D'après ce graphique nous constatons que le couteau non revêtu (témoin) présente la valeur d'usure la plus élevée après 1400 m de déroulage.

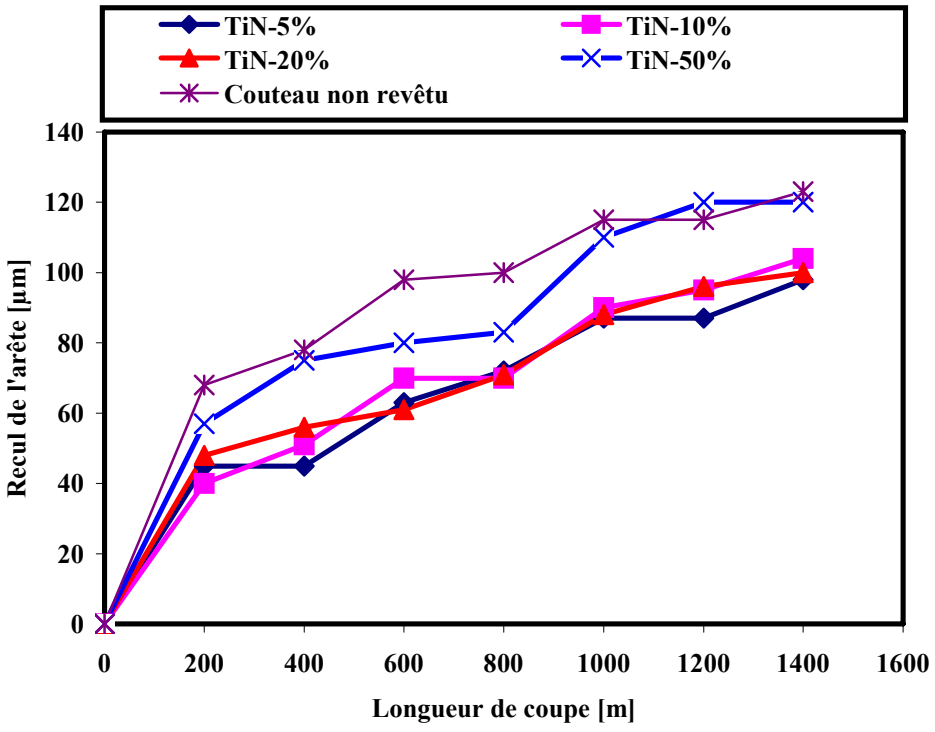


Figure 35 : Usure en fonction de la distance de microdéroulage des couteaux non traités et traités TiN

Le couteau revêtu d'une couche de TiN obtenue à 50% de N_2 dans le plasma possède une valeur d'usure sensiblement inférieure à celle du couteau témoin mais un comportement similaire. Même si le revêtement de cet outil a présenté une bonne résistance à l'usure durant les tests par Calotest®, il ne semble pas avoir les mêmes capacités à résister à l'usure une fois déposé sur outil de coupe. Ce comportement est peut être dû au faible taux de cristallisation de la couche observé en DRX et surtout à sa faible adhérence. Par ailleurs, les couteaux revêtus à 5, 10 et 20 % d'azote dans le plasma possèdent un comportement très proche. Il existe ainsi un niveau de pression partielle d'azote dans le plasma à partir duquel les performances du revêtement deviennent médiocres suite à un changement de structure (contraintes, dureté, adhérence).

Les tests concernant les couches obtenues à 5, 10 et 20 % de N_2 ont été vérifiés une seconde fois. Les résultats concordent parfaitement et confirment les précédents. Grâce à de faibles contraintes internes, autrement dit une bonne adhérence sur substrats mais aussi un bon niveau de cristallisation des couches, ces revêtements permettent d'usiner plus qu'avec des outils conventionnels. Cependant, il faut considérer que ce test réalisé sur seulement 1400 m de microdéroulage d'un matériau qui n'est pas du bois massif, ne dégage qu'une tendance.

Références bibliographiques

[1] Van Stappen Marc, Malliet Bert, Kerkhofs Marc, « Revêtements de surface résistant à l'usure, déposés sur des outils par des techniques de déposition sous vide », Centre de Recherches Scientifiques et Techniques de l'Industrie des Fabrications Métalliques, Section Revêtements de surface, OP 02, Novembre 1992

[2] Tonshoff H.K., Mohlfeld A., Spengler C., Podolsky C., Proceedings 'THE' Coatings in Manufacturing Engineering, 14-15 Octobre 1999, Thessaloniki-Grèce

[3] Vinterholler Olivier, Peyre Jean-Paul, CETIM-Informations 134 (1993) 45-50

[4] Wijngaard J. H., communication Balzers, www.balzers.fr/docs/Pdf/Metz_en.pdf

[5] Pastel Cécile, rapport de stage de DUT, ENSAM de Cluny, 2003

[6] Manory R., Surface Engineering 3(1987)233-238

[7] Chevalier j. Chabert J. P., spitz j., proc. int. Conf. IPAT '81, Amsterdam, 1981

[8] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, Thin Solid Films, 317(1998) 351-355

[9] Lou H.Q, Axen N., Somekh R. E., Hutchings I. M., «Effect of deposition conditions on the characteristics of reactively sputtered titanium nitride films », Surface and Coatings Technology 90 (1977) 123-127

[10] Benhenda S., Guglielmacci J. M., Gillet M., « Characterization of TiN films grown by reactive d.c. triode sputtering onto copper substrates », Materials Science and Engineering B34 (1995) 36-41

[11] Lungu C. P., Futsuhara M., Takai O., Braic M., G. Musa, « Noble gas influence on reactive radio frequency magnetron sputter deposition of TiN films », Vacuum 51 (4) (1998) 635-640

[12] Meng L.–J., Dos Santos M.P., « Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures », Surface and Coatings Technology 90 (1997) 64-70

[13] Meng W.J., Sell J.A., Perry T.A., Journal of Applied Physics 75 (7) (1994) 3446-3455

[14] Meng W.J., Sell J.A., Eesley G.L., Perry T.A., Journal of Applied Physics 74 (4) (1993) 2411-2414

[15] HONES P., Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000

[16] Nouveau Corinne, Thèse de doctorat n°21-2001, ENSAM de Cluny

[17] Rickerby D.S., Jones A.M., Bellamy B.A., Surface and Coatings Technology 37 (1989) 111-137

[18] Rickerby D.S., Journal of Vacuum Science and Technology A4 (1986) 2809-2814

[19] S. Zhang, W. Zhu, TiN coating of tool steels: a review, J. Mater. Proc. Technol., vol. 339, p. 165-177 (1993).

[20] D.E. Wolfe, J. Singh, Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapour deposition, Surf. Coat. Technol., vol. 124, p. 142-153 (2000).

[21] Beer Piotr, Thèse de doctorat, N° 1998-40, ENSAM de Cluny

[22] Djouadi M. A., Beer P., Marchal R., Sokolowska A., Lambertin M., Precht W., Nouveau C., Surface and Coatings Technology 116-119(1999)508-516

Liste des figures

Figures 1 **:** Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E) et la longueur de Debye (F) en fonction du pourcentage d'azote et de la tension de polarisation appliquée à la cible

Figure 2 **:** Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), de la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E) et de la longueur de Debye (F) en fonction du pourcentage d'azote et de la pression totale du mélange Ar+N2

Figure 3 **:** Variation du potentiel flottant (A), potentiel plasma (B), de la température électronique (C), densité électronique (D), densité ionique (E), du courant ionique (F) et de la longueur de Debye (G) en fonction de la position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat

Figure 4 **:** La superposition de la courbe du potentiel flottant sur le schéma d'une cathode magnétron plan circulaire conventionnel

Figure 5 **:** Fraises, tarauds et forets revêtus

Figure 6 **:** Spectre EDS d'une couche de TiN obtenue avec 25% d'azote dans le plasma

Figure 7 **:** Microdureté, couleur et phases des films de TiNx en fonction du ratio N/Ti

Figure 8 **:** (a) Surface d'un dépôt de TiN à 5 % de N2 sur silicium, (b) Trou dû à l'enlèvement d'un morceau de revêtement, (c) Phénomène d'écaillement d'une couche de TiN à 50 % de N2 déposée sur silicium

Figure 9 **:** (a) Observation en coupe transverse d'une couche de TiN obtenue à 5 % de N2 (7.4 μm), (b) Structure colonnaire de la couche obtenue

Figure 10 **:** Epaisseur déposée en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma

Figure 11 **:** Structure CFC type NaCl

Figure 12 **:** Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs de film et differents pourcentages d'azote

Figure 13 **:** Contrainte des couches en fonction du pourcentage d'azote

***Figure 14* :** Representation schématique d'un film en compression

***Figure 15* :** Diffractogrammes de couches de TiN obtenues sur acier

***Figure 16* :** Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs. A : dans un plasma à 5 % d'azot B : dans un plasma à 10 % d'azote C : dans un plasma à 20 % d'azote D : dans un plasma à 50 % d'azote

***Figure 17* :** Evolution des intensités relatives en fonction de l'épaisseur (à 10% N2)

***Figure 18* :** Contrainte des couches en fonction de leur épaisseur

***Figure 19* :** Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes épaisseurs

***Figure 20* :** Contrainte des couches en fonction de leur épaisseur

Figure 21 : Modèle de croissance des couches selon Hones

Figure 22 : Croissance des couches par pulvérisation magnétron

***Figure 23* :** Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différents pourcentages d'azote dans le plasma

A : pour une épaisseur de (650 ± 50) nm, B : pour une épaisseur de (1250 ± 100) nm

C : pour une épaisseur de (1850 ± 100) nm D : pour une épaisseur de (2150 ± 150) nm

***Figure 24* :** Evolution des intensités relatives Ihkl/Itot, (épaisseur = 2μm)

***Figure 25* :** Contrainte des couches en fonction du pourcentage d´azote

***Figure 26* :** Contrainte des couches en fonction de la pression totale

***Figure 27* :** Diffractogrammes de rayons X de couches de TiN pour différentes pressions de travail

***Figure 28* :** Diffractogrammes des films de TiN avant et après recuit

***Figure 29* :** Variation de la contrainte en fonction de la température de recuit pour des couches de TiN

***Figure 30* :** Fissuration de la couche de TiN à 1000°c. (Echelle 20 μm)

Figure 31 : Couleur des couches minces de TiN en fonction de la température du recuit, (a): 27°c, (b): 600°c, (c): 800°c et (d): 1000°c. (Echelle 2 mm)

***Figure 32* :** Observation optique d'un cratère obtenu par Calotest sur une couche de TiN obtenue dans un plasma à 40 % d'azote sur un substrat de Si

***Figure 33* :** Volumes d'usure mesurés sur les films de TiN déposés sur Si et acier

Figure 34 **:** Volume d'usure des couches de TiN en fonction de l'épaisseur de la couche selon le pourcentage d'azote contenu dans le plasma
Figure 35 **:** Usure en fonction de la distance de microdéroulage des couteaux non traités et traités TiN

Liste des tableaux

Tableau 1 **:** Epaisseur en fonction de la pression totale

Tableau 2 **:** Conditions de dépôt

Tableau 3 **:** Conditions de déroulage et dimensions des rondelles utilisées

Conclusions

Dans un premier temps nous avons utilisé un dispositif d'analyse du plasma : la sonde de Langmuir, pour observer l'effet de chacun des paramètres du système de pulvérisation magnétron (la tension de polarisation de la cible, le pourcentage d'azote, la pression totale du mélange de gaz $Ar+N_2$ et la position de la sonde suivant le rayon du porte-substrat).

On a constaté que pour avoir un dépôt optimal il faut mettre les échantillons sur une partie du porte-substrat qui correspond à la zone de plasma intense de la cible. De plus, on a constaté que l'ionisation des molécules représente un taux élevé pour un pourcentage d'azote variant de 5% à 20% ce qui signifie que la vitesse de dépôt est très élevée dans cet intervalle par rapport à celle qui correspond au pourcentage d'azote variant de 40% à 100% où cette vitesse demeure presque constante.

Puis, grâce à la pulvérisation magnétron sous vide, nous avons réalisé des dépôts de TiN sur des substrats d'acier et de Silicium, en faisant varier plusieurs paramètres. L'influence du temps de dépôt, du pourcentage d'azote contenu dans le plasma, de la pression totale du mélange de gaz et du recuit thermique sous vide a été étudiée. Il en résulte que le pourcentage d'azote à une grande influence sur les contraintes et la résistance à l'abrasion des couches.

Les couches de TiN présentent des contraintes en compression relativement faibles. Par ailleurs, nous avons montré que lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma augmente, on a un changement de structure des couches. Ces couches de TiN présentent des contraintes qui augmentent avec le pourcentage d'azote, ce qui

s'explique par l'apparition de l'orientation (200) donc par la présence de plans denses.

Nous avons également observé que l'épaisseur des couches influe sur leur structure cristalline : l'orientation (200) commence à apparaître à partir de 1400 nm d'épaisseur.

Pour la variation de la pression totale du mélange de gaz d'Ar+N_2, on a constaté que pour 5 % d'azote il n'y a pas de changement d'orientation cristalline des couches de TiN avec la pression, sauf pour une pression de 6 µbar où l'on remarque l'apparition d'un pic (200) ayant la même intensité que le pic (111). Ce qui correspond bien à l'augmentation des contraintes à cette pression.

Les tests d'abrasion effectués par Calotest ont montrés que les couches obtenues à faibles taux de N_2 (5-10 %) sont plus résistantes que celles obtenues à partir de 20 % de N_2. Autrement dit, les couches présentant l'orientation cristalline (111) et (311), donc les plans les moins denses et les moins contraints (pour 5 et 10 % de N_2), sont plus résistantes à l'abrasion que celles présentant l'orientation (200) (20% et surtout 50% de N_2), cette dernière qui correspond au plan les plus dense.

Les résultats obtenus du recuit thermique sous vide sur les couches minces de TiN ont montrés que la température a un effet sur les transformations de phases dans ces couches. On a passer d'une phase non stœchiométrique (Ti_2N à 27°C) à une phase stœchiométrique (TiN à 1000°C). La relaxation des contraintes avec l'augmentation de la température a provoquée le décollement localisé de la couche et les fissurations observées sur la surface des films.

Le teste de la microdéroulage a montré que revêtir des outils d'usinage du bois avec une couche de TiN améliore très peu leur résistance à l'usure. Certes, les essais ont été conduits sur une faible longueur de coupe mais les résultats obtenus laissent

présager du mauvais comportement de ces films pour une distance de coupe plus importante.

CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE TITANE OBTENUS PAR P.V.D. DIAGNOSTIC DU PLASMA

Les méthodes les plus récentes pour augmenter la durée de vie des outils et pour améliorer la finition des pièces revêtues sont les dépôts de couches minces. Ces méthodes trouvent des applications toujours croissantes et des avantages significatifs à leurs utilisateurs.
La première partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation du plasma par une sonde de Langmuir ; Potentiel flottant, potentiel plasma, température électronique, densité électronique, densité ionique et longueur de Debye.
Dans la seconde partie de cette étude des couches minces de TiN ont été élaborées par pulvérisation magnétron. L'influence de différents paramètres a été corrélée avec la structure cristalline, cette étude a été complétée par d'autres analyses ; Recuit thermique, test d'usure et microdéroulage d'outils revêtus de TiN.

Mots clés : TiN, couches minces, pulvérisation magnétron (PVD), contraintes, recuit thermique, usure et microdéroulage.

Laboratoire de Physique des Couches Minces et des Matériaux pour l'Electronique
LPCM2E

Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
La.Bo.Ma.P